CHEMISCHES APOTHEKERBUCH.

Von

DR. ADOLF DUFLOS.

CHEMISCHES APOTHEKERBUCH.

THEORIE UND PRAXIS
DER IN PHARMACEUTISCHEN LABORATORIEN VORKOMMENDEN PHARMACEUTISCH-, TECHNISCH- UND ANALYTISCH-CHEMISCHEN ARBEITEN.

Von

ADOLF DUFLOS,

Dr. der Philosophie und der Medicin, Königlichem Geheimen Regierungs-Rathe und Professor.



FÜNFTE BEARBEITUNG.

Nebst Hülfstabellen für die Praxis in pharmaceutischen Laboratorien

und

vergleichender Uebersicht der Nomenclatur der arzneilich angewandten chemischen Präparate der Pharmacopoea Germaniae, der Pharmacopöen von Preussen, der Schweiz, England, Frankreich und Russland,

wie der von

Hannover, Hessen und Schleswig-Holstein.

Mit 180 in den Text gedruckten Abbildungen nach Originalzeichnungen.

Ferdinand Hirt,

Verlags- und Königliche Universitäts-Buchhandlung.

Breslau, 1867.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik von F. Hendler in Alt-Friedland.

Druck
von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.

Druck des Spectralbildes von J. H. Meyer in Braunschweig.

Holzschnitte
aus dem xylographischen Atelier von Mezger und Probst in Braunschweig,
J. J. Weber und E. Kretzschmar in Leipzig.



Seinen geliebten Schülern

widmet dieses Werk als ein Vermächtniss

Am 2. Februar 1867. der Verfasser.

VORWORT.

Der vorliegenden neuen Bearbeitung des chemischen Apotheker-Buches liegt dieselbe Tendenz zu Grunde, welche der Verfasser in dem Vorworte zur früheren Ausgabe ausgesprochen, nämlich dem angehenden Pharmaceuten als Leitfaden bei seinen academischen und Privat-Studien, dem practischen Apotheker als Führer und Rathgeber bei seinen chemischen Arbeiten zu dienen.

Die Einrichtung ist dieselbe geblieben; doch hat sich der Verfasser bemüht, alle innerhalb der letzten zehn Jahre durch die Forschungen der rastlosen Bearbeiter des chemischen Theils der Naturwissenschaft gewonnenen neuen Erkenntnisse, besonders auf dem Felde der organischen Chemie, so weit es der oben ausgesprochenen Bestimmung des Buches entsprach, diesem in fasslicher Weise einzuverleiben. Ganz besonders haben den Verfasser in dieser Beziehung die Erfahrungen geleitet, welche er im Verlaufe seines vieljährigen Lehramtes zu machen Gelegenheit gehabt. Aber auch in Bezug auf die Praxis hat das Werk wesentliche Erweiterungen erfahren, insofern als keine diese berührende und vom Verfasser als beachtenswerth erkannte, sowohl fremde, als eigene neue Erfahrung unberücksichtigt geblieben ist. Dasselbe ist auch in Bezug auf die innerhalb der letzten zehn Jahre erschienenen neuen Pharmacopöen *(Pharm. bor. ed. VII, Pharm. Germaniae, helvet., brit., gall., ruthen.)* geschehen.

Um den für diese Erweiterungen nothwendigen Raum ohne übermässige Vermehrung der Bogenzahl zu gewinnen, hat der Druck eine compressere Einrichtung, eine grössere Uebersicht gewährend, gleichzeitig auch die Benutzung bei Arbeiten im Laboratorium erleichternd, erfahren, und ausserdem sind auch die einzelnen Paragraphen, welche von der Prüfung der einzelnen Präparate auf Aechtheit und Güte

handeln, kürzer abgefasst und wegen des Specielleren auf die von demselben Verfasser in dritter Auflage herausgegebene Schrift: Die Prüfung chemischer Arzneimittel*) verwiesen worden. Dagegen ist der der anorganischen chemischen Analyse gewidmete Theil nicht allein unverkürzt geblieben, sondern überdem auch mit verschiedenen der Erfahrung entnommenen Zusätzen vermehrt worden, und nur der Abschnitt, welcher speciell von der forensischen Ausmittelung der Gifte handelt, ist in dieser neuen Ausgabe weggeblieben. Einerseits, weil der Gegenstand in der pharmaceutischen Praxis doch nur eine beschränkte Anwendung findet, andererseits, weil der Verfasser diesem Theile der chemischen Analyse eine ausführlichere und vollständigere Bearbeitung gewidmet hat, welche gleichzeitig mit dem vorliegenden Buche in demselben Format wie die eben genannte Schrift unter dem Titel: Die Prüfung chemischer Gifte**) etc., erschienen ist.

Vorstehende einleitende Worte sind von der Stätte aus datirt, wo der unterzeichnete Verfasser vor nunmehr länger als 50 Jahren seine pharmaceutische Laufbahn begonnen, und wohin sich derselbe am Abende seines Lebens zurückgezogen hat, nachdem körperliche Leiden ihn genöthigt, seine durch 25 Jahre ausgeübte academische Lehrthätigkeit zu beenden. Das vorliegende Werk, gleichfalls auch der Schlussstein der schriftstellerischen Thätigkeit des Verfassers, möge unter seinen zahlreichen, im deutschen Vaterlande allerwärts zerstreuten pharmaceutischen Freunden und Schülern eine günstige Aufnahme finden, letzteren auch zur freundlichen Erinnerung an den ehemaligen Lehrer dienen, und ihnen ein Mittel sein, dessen mündliche Worte den eigenen Jüngern zugänglich zu machen. Eine Menge neuer, in den Text eingedruckter Holzschnitte, für deren Beigabe ich dem mir eng befreundeten Verleger zu grossem Danke verpflichtet bin, wird dazu dienen, die bei den Vorlesungen vorgeführten und benutzten Apparate zu veranschaulichen und deren Construction dem Principe nach und nach Maassgabe der zu Gebote stehenden Mittel zu erleichtern.

Annaberg im Erzgebirge, am 8. Juni 1867.

Dr. Adolf Duflos.

---

*) Die Prüfung chemischer Arzneimittel und chemisch-pharmaceutischer Präparate. Dritte Bearbeitung. Näheres sagt Seite 902 dieses Buches.

**) Die Prüfung chemischer Gifte, ihre Erkennung im reinen Zustande und Ermittelung in Gemengen. Vergleiche Seite 900 dieses Buches.

Uebersicht des Inhalts.

I. Chemische Grundbegriffe.

II. Angewandte Chemie.

A. Ametalle.

*

B. Metalle.

III. Chemische Analyse.

Anhang.

IV. Hülfstabellen für die Praxis der pharmaceutischen Laboratorien.

V. Vergleichende Uebersicht der Nomenclatur der arzneilich angewandten chemischen Präparate.

VI. Alphabetische Uebersicht der vorkommenden deutschen und lateinischen Benennungen.

ÜBERSICHT

der in den Text des vorliegenden Werkes aufgenommenen Abbildungen.

Zusätze und Verbesserungen.

Zur Abtheilung I.: Chemische Grundbegriffe.

S. 5, Z. 23, 26 u. 27 v. o. Die Zahlen 1920, 20674 und 272 sind in 2016, 20466 und 284 umzuändern.

S. 7, Z. 17 v. o. Die Rechnung ist

a) $\frac{(274 + 27) \times 1000}{274} = 1098,5$ C.-C.

b) $\frac{1,2932 \times 1000}{1098,5} = 1,1772$ Grmm.

S. 7, Z. 28 v. o. anstatt $+ 20^0$ l. 0^0.

Zur Abtheilung II.: Angewandte Chemie.

S. 94, Z. 12 v. u. l. aus 3 Th. gepulvertem Quarz oder 5 Th. gepulvertem Glase und 5 Th. gepulvertem Flussspath.

S. 112, Z. 21 v. o. l. mit Schwefel und Wasser.

S. 146, Z. 21 v. u. anstatt: aus dreibasischem phosphorsauren Kalk ($3CaO,PO^5$) l. aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk ($3CaO, cPO^5$).

S. 146, Z. 10 v. u. anstatt: dreibasischer saurer phosphorsaurer Kalk l. saurer dreibasisch-phosphorsaurer Kalk.

S. 152, Z. 15 v. o. anstatt: 2S l. 3S.

S. 178, Z. 14 v. u. l. $2CS^2 + 2SbCl^5 = 4S$ u. s. w.

S. 204, Z. 12 v. u. l. *Oreoselinum*.

S. 218, Z. 26 v. u. l. *Sisymbrium*.

S. 227 nach Z. 16 v. o. ist nachzutragen:

Trinitrocarbolsäure oder Pikrinsäure mit in Wasser zerrührtem Chlorkalk destillirt (vgl. A. W. Hofmann in v. Liebig's Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 139, S. 111) liefert das eigenthümliche Product, welches von Stenhouse, dessen Entdecker, Chlorpikrin genannt worden, und noch auf manche andere Weise er- Chlorpikrin.

zeugt wird, so durch Destillation von Methylalkohol mit Schwefelsäure, Salpeter und Kochsalz, ferner durch Behandlung solcher organischer Stoffe, welche mit Salpetersäure Pikrinsäure liefern, zunächst mit Salpetersäure und darauf mit einem Chlorgemisch. Es ist ein schweres (1,66) Oel, siedet bei 112° (A. W. Hofmann), die Dämpfe greifen die Augen sehr heftig an, ist in Wasser unlöslich, in Weingeist sehr löslich, wird durch starke Mineralsäuren nicht verändert, durch Kalihydrat in der Kälte langsam zersetzt unter Bildung von salpetersaurem Kali und Chlorkalium; in der Wärme kann Explosion eintreten. Mit Wasserstoff im *status nascens* (Eisenpulver und Essigsäure) setzt es sich in Wasser, Chlorwasserstoff und Methylamin ($N{}^{H^2}_{C^2H^3}$) um. Die Elementarzusammensetzung des Chlorpikrins entspricht den Verhältnissen $C^2Cl^3NO^4$; es kann aufgefasst werden als Chloroform, dessen H durch NO^4 substituirt ist (= $C^2(NO^4)Cl^3$, daher der Name Trichlornitroform), oder als Methylchlorür, in dessen Methyl 1H durch NO^4 und 2H durch 2Cl substituirt sind, somit = $C^2{}^{NO^4}_{Cl^2}, Cl$. — Dem Chlorpikrin entspricht ein Brompikrin oder Tribromnitroform.

S. 257, Z. 1 v. u. ist zuzufügen: L. Meyer konnte jedoch ein solches Resultat nicht erhalten. (Liebig's Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 139, S. 288).

S. 259 nach Z. 35 v. o. ist einzuschalten: In dem Nachtrage zur holsteinischen Pharmakopöe ist der *Aether anaestheticus* aufgenommen, und zwar ein solcher, dessen Siedepunkt zwischen 110° und 145° C. liegt. Ein spec. Gew. ist nicht angegeben.

S. 264, Z. 5 v. u. l. A. W. Hofmann, ebenso auch S. 611.

Thiacetsäure.

S. 272 nach Z. 10 v. o. ist zuzufügen: Lässt man, anstatt Phosphorchlorid, Phosphorsulfid (PS^5) auf Essigsäurehydrat einwirken, so geht die Reaction zwischen 2 Aeq. des ersteren und 5 Aeq. des letzteren vor sich, und die Resultate sind: Phosphorsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff und Acetoxylsulfid, welche beide letzteren hier jedoch mit einander vereinigt bleiben, nämlich: $2PS^5 + 5(HO + C^4H^3O^2,O) = 2PO^5 + 5(HS + C^4H^3O^2,S$, d. h. Acetoxylsulfhydrat).

Das reine Acetoxylsulfid entsteht, wenn bei obiger Reaction nicht Essigsäurehydrat, sondern Essigsäureanhydrid genommen wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 121° C., zerfällt in Berührung mit Wasser in Essigsäurehydrat und Acetoxylsulfhydrat, nämlich:

$$2(C^4H^3O^2,S) + 2HO = HO + C^4H^3O^2,O + (HS + C^4H^3O^2,S),$$

welche durch Abkühlung von einander geschieden werden können, da letzteres bei — 17° C. noch flüssig ist. — Das Acetoxylsulfhydrat siedet bei 93° C., es ist eine Art Mercaptan (Acetoxylmercaptan) und verhält sich in der That Sauerstoffbasen gegenüber einem solchen ähnlich, d. h. wie eine Säure, daher auch die Benennung Thiacetsäure. Diese Verbindungen, welche übrigens auch bei Einwirkung von Acetoxylchlorid ($C^4H^3O^2,Cl$) auf Schwefelkalium und Kaliumsulfhydrat entstehen, wurden von Kekulé entdeckt, und bilden höchst wahrscheinlich, wie das Essigsäureanhydrid, nur ein Glied aus einer Gruppe ähnlicher Verbindungen der sauerstoffhaltigen Radicale der übrigen Alkoholsäuren.

S. 296 nach Z. 28 v. o. ist einzuschalten:

Das Essigsäureanhydrid ist in neuerer Zeit von J. Broughton (vgl. v. Liebig's Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplementband 4, S. 118) auch durch Einwirkung

äthylphosphoniumoxydhydrat wesentlich vom Teträthylammoniumoxydhydrat ab, welches beim Erhitzen in Triäthylamin, Aethylen und Wasser zerfällt, somit kein Triäthylaminoxyd liefert

Arsenbasen oder Arsine. Lässt man, anstatt phosphoriges Chlorid, arseniges Chlorid auf Zinkmethyl einwirken, so entsteht Trimethylarsin ($AsMe^3$), und dieses giebt mit Iodmethyl Tetramethylarsoniumiodür, welches mit feuchtem Silberoxyd zu Iodsilber und Tetramethylarsoniumoxydhydrat (S. 247 als Arsemethyliumoxydhydrat bezeichnet) sich umsetzt. — Durch Einwirkung von Iodäthyl und Arsennatrium wurde von Landolt ein Triäthylarsin ($AsAe^3$) erzeugt, dessen weiteres chemisches Verhalten dem des Trimethylarsins gleicht. Den Arsinen entsprechen die Stilbine, welche zunächst von Loewig durch Einwirkenlassen von Iodätheren auf Antimonkalium (durch Glühen von Brechweinstein im bedeckten Tiegel erhalten) und Destillation dargestellt und in Verbindung mit Schweizer näher erforscht wurden (vgl. S. 247).

S. 391, Z. 15 v. u. anstatt: 100 l. 1000 Gewichtstheile und Z. 3 anstatt: mit 100 dividirt l. mit 1000 oder 100 dividirt. Derselbe Fehler findet sich auch in: Die Prüfung chemischer Arzneimittel etc. 1866, S. 20. Ebendaselbst ist auch anstatt: $\frac{127}{27} = 9,4$ zu setzen $\frac{127 \times 2}{27} = 9,4$.

Amygdalinsäure. S. 400 nach Z. 21 v. o. ist einzuschalten: Mit der eben erwähnten krystallisirbaren Mandelsäure ist die syrupige Amygdalinsäure nicht zu verwechseln, welche gleichzeitig mit Ammoniak beim Kochen von Amygdalin mit Barytwasser entsteht und aus der dabei eingegangenen Verbindung mit Baryt durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Sie ist als mit Zucker gepaarte Mandelsäure, oder als mit Zucker und Benzaldehyd (ätherisches Mandelöl) gepaarte Ameisensäure aufzufassen, aus dem Amygdalin unter Austritte des Stickstoffes in der Form von Ammoniak und Eintritt von 4 HO entstanden, nämlich:

$$NC^{40}H^{27}O^{22} + 4HO = NH^3 + HO, \left.{C^{14}H^6O^2 \atop C^{24}H^{20}O^{20}}\right\} C^2HO^3.$$

Die Mandelsäure ist benzaldehydirte Ameisensäure $= HO + C^{14}H^6O^2, C^2HO^3$, gleichbedeutend mit Oxytoluylsäure $= HO, C^{16}H^7O^5$, oder Toluylglycolsäure oder Toluomilchsäure (vgl. S. 275).

S. 403, Z. 3 v. o. ist nachzutragen:

Biuret. Dieselbe ist dagegen im Einklange mit dem Verhalten des Harnstoffs innerhalb einer 160° C. nicht übersteigenden Temperatur. $2(C^2NHO^2, NH^2)$ verlieren NH^3 und es bleibt der Körper $(C^2NHO^2)^2NH^3$ zurück, welcher daher auch den Namen Biuret erhalten hat (Wiedemann). Das Biuret ist in Wasser und Weingeist reichlich löslich, krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit Krystallwasser aus, verhält sich gegen Säuren und Basen ziemlich indifferent, färbt alkalische Kupferoxydlösung roth. — Wie Harnstoff ($C^2NHO^2, NH^2 = \overset{+}{U}r$) mit cyansaurem Ammoniumoxyd (NH^4O, C^2NO) isomer ist, so Biuret mit cyansaurem Harnstoff ($\overset{+}{U}rHO, C^2NO$).

S. 404, Z. 3 v. u. anstatt: $(C^2NHO^2, N^{H^2}_{Nic})$ l. $(C^2NHO^2, NNic''')$.

S. 406 nach Z. 12 v. o. ist nachzutragen:

Dem Harnstoff rücksichtlich des natürlichen Vorkommens und anderer Verhältnisse schliessen sich ausserdem noch an Guanin, Xanthin, Guanidin, Sarkin, Tyrosin und Leucin.

setzung des Guanidins entspricht den Verhältnissen $C^2H^5N^3$. Die nähere Zusammensetzung kann, wie bei Harnstoff, verschieden aufgefasst werden, nämlich als Cyandiamin = $N^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{C^2N}$ oder als mit Cyanamid gepaartes Ammoniak = NH^2C^2N, NH^3. Es vereinigt sich, ähnlich dem Harnstoffe, unter Theilnahme von Wasser mit Säuren zu bestimmten krystallisirbaren Verbindungen, und zerfällt ebenfalls wie dieser beim Erhitzen der wässerigen Lösung in Ammoniak und Kohlensäure, nämlich: $C^2H^5N^3 + 4HO = 2CO^2 + 3NH^3$. — Das Guanidin entsteht ausserdem noch in geringer Menge bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Biuret (vgl. S. XXVIII) in erhöheter Temperatur (Finckh), ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin (vgl. S. XXV) in weingeistiger Lösung in geschlossenen Gefässen und bei 100° C. Unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, salpetriger Säure und Chlorwasserstoffsäure entsteht chlorwasserstoffsaures Guanidin (nämlich:

$$C^2(NO^4)Cl^3 + 3NH^3 = HO + NO^3 + 2HCl + C^2H^5N^3, HCl),$$

endlich bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf doppeltbasisches kohlensaures Aethyloxyd unter gleichzeitiger Bildung von Weingeist, nämlich: $2(2C^4H^5O, CO^2) + 3NH^3$ in Wasser = $4C^4H^6O^2 + C^2H^5N^3$ in Wasser (A. W. Hofmann in v. Liebig's Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 139, S. 107). — Der zuletzt erwähnte doppeltbasische Kohlensäureäther ist von H. Bassett entdeckt und durch Eintragen von Natrium in kleinen Portionen in eine siedendheisse Lösung von Chlorpikrin und wasserfreiem Weingeist erzeugt worden (vgl. a. a. O. B. 132, S. 56). Odling nennt die Verbindung: orthokohlensaures Aethyl (*Orthocarbonate of Ethyle*) und schreibt dieselbe: $C(C^2H^5)^4O^4$, worin C = 12 und O = 16 ist.

Sarkin. Sarkin = $C^{10}H^4N^4O^2$ (auch Hypoxanthin genannt, weil es vom Xanthin in der Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von Sauerstoff sich unterscheidet) ist, wie Kreatin, ebenfalls ein Bestandtheil des Muskelfleisches, findet sich aber auch in andern Organen vor, namentlich in der Milz. Es ist ein weisses, krystallinisches, feines Pulver, in Wasser nur sehr wenig löslich, kann bis 150° C. ohne Veränderung zu erleiden erhitzt werden, höher erhitzt wird es ohne vorgängige Schmelzung zersetzt, unter Entwickelung von nach Blausäure und Cyansäure riechenden Dämpfen, geht mit Säuren und Basen lose Verbindungen ein. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Höllensteinlösung einen gelatinösen farblosen Niederschlag, welcher in Wasser und Ammoniak ganz unlöslich ist, durch Schwefelwasserstoff aber unter Freiwerden des Sarkins zersetzt wird. Letzteres wird dann mittelst kochenden Wassers vom Schwefelsilber getrennt und scheidet sich beim Erkalten der siedendheiss filtrirten Lösung aus. Wird Sarkin in einem flachen Schälchen mit Salpetersäure übergossen und im Wasserbade eingetrocknet, so ist der Rückstand ungefärbt. Erhitzt man aber denselben mit einem erneuerten Zusatze von Salpetersäure stärker, so färbt er sich gelb und wird dann von Kalilauge mit rothgelber Farbe aufgenommen, ähnlich wie es mit dem mit Salpetersäure eingedampften Guanin der Fall ist. In der Zusammensetzung unterscheidet sich Sarkin vom Guanin durch ein *minus* von NH, ist daher letzteres, wie aus dessen Verhalten zu salpetriger Säure hervorgeht, $C^{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{NH^2}N^4O^2$, so ist Sarkin $C^{10}H^4N^4O^2$, d. h. Guanin ohne substituirten Wasserstoff.

Leucin. Tyrosin und Leucin sind Producte der Zersetzung der meisten stickstoffhaltigen Thierstoffe, so auch der Fäulniss des Käses (daher auch die Namen Tyrosin und Aposepedin), finden sich aber auch natürlich in manchen thierischen Organen vor, so in der Leber, Milz und Gekrösdrüse. Behufs künstlicher Production werden Hornspähne mit verdünnter Schwefelsäure 12 Stunden lang gekocht, unter zuweiligem Ersatze des Wassers, worauf man mit Kalkmilch übersättigt, filtrirt und durch Verdunsten concentrirt. Durch Uebersättigen mit Essigsäure scheidet man Tyrosin ab, während Leucin gelöst bleibt und erst bei weiterer Concentration auskrystallisirt, da es viel löslicher ist (1 : 27) als Tyrosin (1 : 1900). — Das Leucin (früher Aposepedin und Käseoxyd genannt) krystallisirt in glänzenden weissen Schüppchen (daher der Name von λευκος, weiss), die sich fettig anfühlen und von Wasser schwierig benetzt werden. Es ist in Wasser wenig, in Weingeist noch weniger löslich, gar nicht in Aether. Bis wenig über 100° erhitzt, schmilzt es und sublimirt unverändert. Bei raschem Erhitzen,

besonders in Gegenwart eines wasserfreien Alkali's, z. B. Baryt, zerfällt es in Kohlensäure und Aethylamin. Die elementare Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $C^{12}H^{13}NO^4$, seiner näheren Zusammensetzung nach kann es als Amido-Capronsäure $= HO, C^{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{10}}{NH^2}O^3$ aufgefasst und dem entsprechend auch aus einer Mischung aus Valeraldehyd-Ammoniak, Blausäure und wässeriger Salzsäure (vgl. S. 277) erzeugt werden. Durch salpetrige Säure wird es in Oxycapronsäure (Leucinsäure) übergeführt, nämlich: $HO, C^{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{10}}{NH^2}O^3 + NO^3 = HO + 2N + HO, C^{12}H^{11}O^5$. — Das Tyrosin (von τυρός, Käse) bildet seideglänzende feine Nadeln, die beim Trocknen zu einer papierartigen Masse sich zusammenziehen. Der weisse Ueberzug der Cochenille soll daraus bestehen. Es ist nicht sublimirbar, wird in der Hitze zersetzt unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Horn. Es bedarf von kochendem Wasser 150 Theile zur Lösung, viel mehr von kaltem; in Weingeist ist es noch viel weniger löslich, gar nicht in Aether. Geht mit Säuren und Basen lose Verbindungen ein, giebt mit concentrirter Schwefelsäure Tyrosinschwefelsäure, deren neutrale Salze Eisenoxydlösung violett färben (es beruht darauf die sehr empfindliche Piria'sche Reaction auf Tyrosin: man bringt ein wenig davon in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusammen, erwärmt im Wasserbade, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und setzt dem Filtrate einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zu). Mit Salpetersäure behandelt giebt Tyrosin salpetersaures Nitrotyrosin, aus dessen Lösung Ammoniak das Nitrotyrosin in gelben Krystallen abscheidet. Wird Tyrosin in einem flachen Schälchen mit offic. Salpetersäure erwärmt, so löst es sich mit orangegelber Farbe auf und hinterlässt beim Verdunsten einen glänzenden durchsichtigen tief gelben Rückstand, der mit Kalilauge tief rothgelb wird. Wird ein *minimum* Tyrosin zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zugesetzt, sodann ein wenig salpetrige Säure oder salpetrigsaures Kali eingetragen und das Reagensglas in heisses Wasser getaucht, so entsteht sofort eine kirschrothe Färbung und ein roth gefärbter Niederschlag. — Die elementare Zusammensetzung des Tyrosins entspricht dem Verhältnisse $C^{18}H^{11}NO^6$, in Betreff der näheren Zusammensetzung kann es ebenfalls als eine Amidosäure aufgefasst werden, in deren Amid die Hälfte des Wasserstoffs durch Aethyl (C^4H^5) substituirt ist, also $= HO, C^{14}H^4(N\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C^4H^5})O^5$. Die Muttersäure kann sein Salicylsäure (S. 274) oder die mit dieser isomere Paraoxybenzoësäure, welche letztere in der That beim Schmelzen des Tyrosins mit Kalihydrat, neben Essigsäure und Ammoniak, entsteht (L. Barth in v. Liebig's Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 136, S. 110).

Tyrosin.

S. 409, Z. 28 v. o. anstatt: HO l. $(HO)^2$. Uebrigens tritt die Analogie in der chemischen Constitution der hydratischen Harnsäure und des Theobromins noch anschaulicher hervor, wenn erstere durch die rationelle Formel: $(HO)^2(N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Cy}, C^8N^2O^4)$, letzteres durch $Me''(N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Cy}, C^8N^2O^4)$ ausgedrückt wird.

Analogie zwischen Harnsäure und Theobromin.

S. 525, Z. 4 u. 5 v. o. anstatt: 33 u. 109 l. 36,4 u. 99.

S. 598, Z. 14 v. o. l. $BiO^3 3NO^5 9HO$.

S. 685, Z. 17 v. o. l. Tetramercurammoniumoxydhydrat.

Zur Abtheilung III.: Analytische Chemie.

S. 771 nach Z. 5 v. o. ist nachzutragen:

Eine andere leicht ausführbare Prüfungsweise der vorgenannten Substanzen ist kürzlich von A. Fröhde empfohlen worden (Arch. d. Pharm. B. 127. S. 83) und besteht wesentlich in Folgendem: Man erhitzt über der einfachen Weingeistlampe in einem kleinen Schälchen oder Tiegel aus dünnem Porcellan ein wenig (etwa 2½ Grmm. oder 250 Centigrmm.) krystallisirtes unterschwefeligsaures Natron bis zum Schmelzen, trägt dann etwa ½ Grmm. oder 50 Centigrmm. von der fraglichen Substanz allmälig ein und fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Masse

Zersetzung unlöslicher Haloidmetalle durch unterschwefeligsaures Natron.

fest geworden. Hierbei geht das unterschwefeligsaure Natron unter Abgabe allen Wassers in schwefelsaures Natron und Fünffach-Schwefelnatrium über (nämlich: $4[NaOS^2O^2 5HO] = 20HO + 3NaOSO^3 + NaS^5$) und durch letzteres werden die Metallverbindungen zersetzt. Chlor-, Brom- und Iodsilber gehen in Schwefelsilber über, während sich Chlor-, Brom- und Iodnatrium bilden. Cyansilber, Silber-Eisencyanür und Silber-Eisencyanid setzen sich in Schwefelsilber, Schwefeleisen und Rhodannatrium um, und in gleicher Weise zersetzen sich die Doppel-Cyanüre und -Cyanide der andern Schwermetalle. Schwefelsaures Bleioxyd giebt Schwefelblei und schwefelsaures Natron. Auch Zinnoxyd (und ebenso Antimonsäure) wird zersetzt und in Schwefelsalz übergeführt.

Wird nach beendeter Erhitzung die abgekühlte Masse mit Wasser ausgezogen, so gehen die Haloidsalze und Schwefelsalze in die Lösung über, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wobei Schwefelzinn (und Schwefelantimon), wenn es vorhanden, nebst freiem Schwefel abgeschieden und Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Man filtrirt ab, erwärmt bis zur vollständigen Austreibung allen Schwefelwasserstoffs gelind und prüft dann portionsweise auf Chlor, Brom, Iod und Rhodan in geeigneter Weise. — Der in Wasser unlösliche Rückstand wird successiv zunächst mit offic. Salzsäure in gelinder Wärme (um etwa vorhandenes Schwefeleisen auszuziehen), darauf mit offic. Salpetersäure in der Siedehitze (um Schwefelsilber und Schwefelblei aufzunehmen) und endlich mit Salzsäure und Salpetersäure (um etwa vorhandenes Schwefelquecksilber zu zersetzen und in Chlorquecksilber überzuführen) behandelt. Etwa vorhandener schwefelsaurer Baryt, schwefelsaurer Strontian, ebenso Fluorcalcium, Kieselsäure und deren durch Salzsäure nicht aufschliessbare Verbindungen bleiben zurück.

S. 773 nach Z. 4 v. o. ist nachzutragen:

Zersetzung von Silicaten durch Chlorcalcium.

Neuerdings hat v. Fellenberg auf die Zersetzbarkeit der durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Silicate durch Schmelzen mit Chlorcalcium, als ein bequemes Verfahren, um letztere auf Alkaligehalt zu prüfen, von Neuem hingewiesen (Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie V. S. 405). Reines Chlorcalcium wird im Platintiegel zum ruhigen Schmelzen gebracht, und die innern Tiegelwände werden mit geschmolzenem Chlorcalcium überzogen; nach dem Erkalten wird das höchst fein zerriebene Prüfungsobject, allein oder mit etwas reinem Aetzkalk gemischt, auf das erstarrte Chlorcalcium gebracht, dieses nun allmälig abermals bis zum Schmelzen erhitzt und dabei bei der höchsten Temperatur durch etwa 10 Minuten erhalten. Nach dem Erkalten des Tiegels löst sich die Masse leicht und vollständig vom Tiegel ab. Sie wird mit kochendem Wasser aufgeweicht, die Mischung auf ein Filter gegeben und darauf ausgesüsst. Das alkalisch reagirende Filtrat enthält nur Kalk und die Alkalien; Thonerde, Magnesia, Eisenoxyd u. s. w. bleiben im Rückstande zurück. Das Filtrat wird durch kohlensaures und oxalsaures Ammoniak vollständig ausgefällt, filtrirt und das Filtrat bis zur Trockene verdunstet. In dem Rückstande sind die Alkalimetalle im Zustande von Chlorverbindungen enthalten und können nun leicht speciell nachgewiesen werden.

S. 783 am Schlusse ist nachzutragen:

Gewinnung von Harnsäure aus Guano nach Loewe.

Ein genaueres Verfahren, den Harnsäuregehalt des Guano's quantitativ zu ermitteln, welches auch zur Gewinnung von Harnsäure aus Guano, welchen man durch eine vorläufige Prüfung als harnsäurereich erkannt, benutzt werden kann, ist von J. Löwe mitgetheilt worden (Erdm. Journ. f. pr. Chem. B. 96. S. 408. Wittstein's Vierteljahrsschrift B. 16. S. 70) und besteht in Folgendem: 1 Gewichtsth. unverdünnte englische Schwefelsäure erhitzt man in einer Porcellanschaale auf dem Wasserbade und trägt nach und nach 1 Gewichtsth. bei 100° getrockneten und zerriebenen Guano's unter Umrühren mit einem Glasstabe ein. Dabei entwickelt sich unter starkem Aufschäumen viel Kohlensäure und Salzsäure. Wenn die Masse sich beruhigt hat und nur noch schwach nach Salzsäure riecht, verdünnt man sie mit der 12—15fachen Menge Wasser, wäscht den dadurch entstandenen gelben Niederschlag durch wiederholtes Auf- und Abgiessen von Wasser aus, kocht ihn mit verdünnter Alkalilauge, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, wäscht die abgeschiedene Harnsäure aus und trocknet sie.

I.

CHEMISCHE GRUNDBEGRIFFE.

Chemische Grundbegriffe.

§ 1. Die Chemie ist ein Theil der allgemeinen Naturwissenschaft; sie hat zur Aufgabe, die verschiedenen Stoffe, welche die wägbare Grundlage unserer Erde und alles dessen, was damit im Zusammenhange steht, bilden, ihrem inneren Wesen nach kennen zu lehren, zu diesem Zwecke die mannigfaltigen Veränderungen zu erforschen, welche diese Stoffe unter dem Einflusse der sogenannten Imponderabilien (Licht, Wärme und Electricität), als auch der wechselseitigen Berührung (chemische Affinität) erleiden, endlich die Verhältnisse und Gesetze zu ergründen, unter und nach welchen diese Veränderungen vor sich gehen. **Definition und Gegenstand der Chemie.**

§ 2. Je nach den besonderen Zwecken, welche man bei diesem Studium der irdischen Körper verfolgt, wird auch die Chemie mit besonderen näheren Bezeichnungen belegt. Als eine für sich bestehende Wissenschaft betrachtet, die das Ganze des chemischen Wissens umfasst und die chemischen Besonderheiten der Stoffe ohne Berücksichtigung einer ausserhalb der Wissenschaft liegenden Anwendung angiebt, führt sie den Namen der reinen oder auch theoretischen Chemie. Insofern aber einzelne Theile derselben dazu dienen, andere Wissenschaften aufzuhellen, wird sie angewandte oder praktische Chemie genannt, und es erhalten dann die einzelnen Theile die Namen physikalische, mineralogische, physiologische, medicinische Chemie u. s. w.

Pharmaceutische oder pharmakologische Chemie wird sie genannt, wenn die Körper, welche zur Betrachtung kommen, vorzugsweise solche sind, die entweder mittelbar oder unmittelbar zu Heilzwecken benutzt werden. **Aufgabe der pharmaceutischen Chemie.**

Welche besondere Zwecke man übrigens bei dem Studium der Chemie verfolge, immer ist es nothwendig, vor Allem die chemischen und zum Theil auch die physikalischen Verhältnisse der Luft und des Wassers, als der wichtigsten unter den natürlichen Körpern, nach allen Seiten hin so viel wie möglich kennen zu lernen, insofern als diese Verhältnisse der wesentliche Mittelpunkt sind, um welchen alle wichtigeren, den Bestand des gegenwärtigen Zustandes der Dinge auf der Erde bedingenden, chemischen Vorgänge sich ordnen.

Die Luft und deren Bestandtheile.

§ 3. Man bezeichnet mit dem Namen **atmosphärische Luft** oder auch **Luft** schlechthin die hohle durchsichtige Dunstkugel, welche unsere Erde umgiebt und vermöge ihrer Schwere deren Bewegungen theilt, mit derselben gleichsam nur einen Körper ausmachend. Die Luft ist der Repräsentant des luftförmigen Aggregatzustandes, welcher noch vielen anderen irdischen Stoffen eigenthümlich ist, und deren durch diesen Aggregatzustand bedingte charakteristischeste Eigenthümlichkeit darin besteht, nach allen Seiten hin ausdehnsam zu sein, d. h. jeden gegebenen Raum nach allen Seiten hin zu erfüllen, mag die Menge des Körpers noch so klein und der Raum noch so gross sein. Man nennt diese Körper daher auch expansibel (ausdehnsam) und elastisch-flüssig.

Der luftförmige Aggregatzustand.

Gase und Dämpfe.

Man unterscheidet unter den luftförmigen Körpern **Gase** und **Dämpfe**, und bezeichnet mit letzterem Namen gewöhnlich nur solche expansibele Flüssigkeiten, deren Dichtigkeit bei unverändert bleibender Temperatur durch Vermehrung des Druckes keine Zunahme erleidet, weil im Verhältnisse zu diesem vermehrten Drucke ein Theil von dem Dampfe tropfbarflüssig wird. Bei den Gasen dagegen nimmt die Dichtigkeit in gradem Verhältnisse mit dem Drucke zu (**Mariotte**'sches Gesetz), wenigstens innerhalb gewisser Gränzen.

Manche Gase lassen sich durch sehr verstärkten Druck, durch Zusammenpressung, ebenso auch durch starke Erkältung, durch Wärmeentziehung, noch leichter durch gleichzeitige Anwendung beider Mittel verflüssigen, und werden aus dem Grunde **verflüssigbare** oder auch **unbeständige Gase** genannt, zum Gegensatze solcher Gase, bei denen eine solche Verflüssigung auch unter solchen Verhältnissen nicht eintritt und welche daher **beständige Gase** genannt werden. Zu den ersteren gehören unter anderen Chlorgas, Ammoniakgas, Chlorwasserstoffgas und Kohlensäuregas, zu den letzteren Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgas.

Chlorgas wird bei 0° durch einen Druck von 6 Atmosphären und bei + 12½° C. durch einen Druck von 8½ Atmosphären flüssig. Ammoniakgas wird bei + 11° C. durch einen Druck von 6 Atmosphären und bei — 40° C. unter gewöhnlichem Luftdruck flüssig. Chlorwasserstoffgas wird bei — 30° C. und einem Drucke von über 10 Atmosphären, Kohlensäuregas unter gewöhnlichem Luftdrucke bei — 50° C., unter einem Drucke von 60 Atmosphären bei + 12½° C. flüssig. (**Niemann**.)

Die Dichtigkeit der Luft ist verschieden nach der Grösse des Drucks.

§ 4. Die atmosphärische Luft ist nicht verflüssigbar, sie lässt sich, ohne jemals ihren luftförmigen Zustand zu verlieren, durch äussere Druckkräfte zusammendrücken, verdichten, und zwar steht, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, ihre Dichtigkeit im trockenen Zustande und bei unverändert bleibender Temperatur in gradem Verhältnisse zu dem Drucke, dem sie unterliegt, oder, mit anderen Worten: der Raum, den ein gegebenes Gewicht Luft einnimmt, ist um so kleiner, je grösser der darauf lastende Druck. Es müssen daher, die atmosphärische Luft als ein Ganzes betrachtet, die unteren Schichten derselben dichter sein, d. h. in einem gegebenen Volum mehr wiegende Theile einschliessen, als die oberen, da erstere den Druck dieser letzteren zu ertragen haben. Am Spiegel des

allen Bestimmungen des absoluten Gewichts eines bestimmten Volums eines derartigen Stoffes den Barometerstand zu berücksichtigen.

Um zu erfahren, welchem Volum bei einem andern Barometerstande, als dem zur Zeit herrschenden, ein bei letzterem gewogenes Luftvolum entspricht, hat man nur nöthig, das vorhandene Volum mit dem herrschenden Barometerstande zu multipliciren und das Produkt mit dem Barometerstande, auf welches man das Volum reduciren will, zu dividiren. z. B.

Welchem Volum bei 760ᵐᵐ Barometerstand entsprechen 8212,6 C.-C. Luft bei 754ᵐᵐ?

$$\frac{8212{,}6 \times 754}{760} = 8147{,}8 \text{ C.-C.}$$

Welchem Volum bei 754ᵐᵐ entsprechen 1000 C.-C. Luft bei 760ᵐᵐ?

$$\frac{1000 \times 760}{754} = 1007{,}957 \text{ C.-C.}$$

Wenn 1000 C.-C. Luft bei 760ᵐᵐ Barometerstande 1,2932 Grm. wiegen, wie viel wiegt dasselbe Luftvolum bei 754ᵐᵐ?

$$\frac{1{,}2932 \times 1000}{1007{,}957} = 1{,}283 \text{ Grm.}$$

Die Dichtigkeit der luftförmigen Körper ist ferner abhängig von der Temperatur.

§ 6. Einen ähnlichen verändernden Einfluss auf das absolute Gewicht eines bestimmten Volums atmosphärischer Luft, überhaupt jeder Luftart, übt ausserdem auch die Temperaturzu- oder abnahme aus. Alle Körper, somit auch die luftförmigen, erleiden durch Zuführung von Wärme, Temperaturerhöhung, eine Ausdehnung, durch Wärmeentziehung, Temperaturerniedrigung, eine Zusammenziehung, oder, mit anderen Worten, es sind in zwei gleich grossen Volumen einer und derselben Luft von verschiedener Temperatur ungleiche Gewichtsmengen wiegender Theile enthalten. Diese durch Wärme veranlasste Volumvergrösserung ist bei luftförmigen Körpern grösser als bei flüssigen, bei diesen letzteren grösser als bei festen. So werden z. B.

1000 C.-Zoll	Luft	von 0°	durch Erwärmung	bis 100°	zu 1366	C.-Zoll.
„ „	Wasser	„ „	„	„	„ „ 1043	„
„ „	Eisen	„ „	„	„	„ „ 1004	„

Es beträgt somit der Ausdehnungsbetrag der Luft beim Erwärmen von 0° bis 100° fast $\frac{1}{3}$, beim Wasser dagegen nur $\frac{1}{22}$, beim Eisen gar nur $\frac{1}{250}$ von dem Volum bei 0°. Zwischen den luftförmigen Körpern einerseits und den flüssigen und festen anderseits zeigt sich hierbei ausserdem noch der wesentliche Unterschied, dass der Betrag der Ausdehnung für gleiche Temperaturabstände bei allen gasförmigen Stoffen derselbe, bei den flüssigen und festen dagegen je nach der Art verschieden ist. Es beträgt nämlich der Ausdehnungsbetrag der Gase, wie verschieden dieselben auch seien, für jeden Grad des 100theiligen Thermometers sehr nahe $\frac{1}{274}$ des Umfangs bei 0°, d. h. 274 C.-Zoll irgend einer Luftart bei 0° dehnen sich bei + 1° auf 275, bei + 2° auf 276 und bei + 100° auf 374 C.-Zoll aus, und ihr Volum ist somit bei + 274° verdoppelt, bei 548° verdreifacht, u. s. w. Umgekehrt ziehen sich 274 Volume irgend eines Gases bei 0° für jeden Grad Temperaturerniedrigung um 1 Volum zusammen. Es dehnen sich somit 274 Maass Luft von 0° durch Erwärmung bis 30° zu 304 Maass aus, und ziehen sich durch Abkühlung bis — 20° auf 254 Maass zusammen.

Mit Zugrundelegung dieser Erfahrung lässt sich das Volum eines bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Gases leicht auf das Volum reduciren, welches es bei einer andern bestimmten Temperatur einnehmen würde. z. B. Reduction kälterer Luftvolume auf wärmere u. umgekehrt.

1000 Volume Luft bei — 14°, wie viel bei 0°?

(274 — 14) : 274 = 1000 : x, folglich

$$x = \frac{274 \times 1000}{274 - 14} = 1053{,}8.$$

1000 Vol. bei + 36°, wie viel bei 0°?

(274 + 36) : 274 = 1000 : x, folglich

$$x = \frac{274 \times 1000}{274 + 36} = 884.$$

1000 Vol. bei + 27°, wie viel bei + 100°?

(274 + 27) : (274 + 100) = 1000 : x, folglich

$$x = \frac{(274 + 100) \times 1000}{274 + 27} = 1242{,}5.$$

1000 C.-C. Luft wiegen bei 0° 1,2932 Grmm., wie viel bei + 27°?

a) 1000 C.-C. bei 0°, wie viel bei + 27°?

$$\frac{274 \times 1000}{274 - 27} = 1109{,}3 \text{ C.-C.}$$

b) 1109,3 C.-C. wiegen 1,2932 Grmm., wie viel 1000 C.-C.?

$$\frac{1{,}2932 \times 1000}{1109{,}3} = 1{,}1657 \text{ Grmm.}$$

1000 C.-C. Kohlensäuregas bei + 20° C. wiegen 1,8327 Grmm., wie viel bei 0°? bei welcher Temperatur das Gewicht von 1000 C.-C. Kohlensäuregas 1,977 Grmm. beträgt.)

a) 1000 C.-C. Kohlensäuregas bei + 20°, wie viel bei 0°?

$$\frac{274 \times 1000}{274 + 20} = 932 \text{ C.-C.}$$

b) 1000 C.-C. Kohlensäuregas bei + 20° wiegen 1,977 Grmm., wie viel 932 C.-C.?

$$\frac{1{,}977 \times 932}{1000} = 1{,}843 \text{ Grmm.}$$

Aus dem Vorhergehenden geht ferner hervor, dass die Grösse der durch Temperaturzunahme bewirkten Ausdehnung für alle Gase nicht allein eine und dieselbe, sondern auch, innerhalb gewisser Gränzen, eine gleichförmige, d. h. mit der Temperaturzunahme proportional fortschreitende ist. Dieses ist, mit Ausnahme des Quecksilbers, bei den tropfbarflüssigen Körpern nicht der Fall, sondern die Ausdehnung nimmt bei diesen Körpern in viel rascherem Maasse zu als die Temperatur. In der That, dieselbe Gewichtsmenge Quecksilber, welche bei 0° den Raum von 1000 C.-Z. einnimmt, erfüllt bei Der Betrag der Ausdehnung durch die Wärme ist bei verschiedenen Körpern verschieden,

50°	den	Raum	von	1009	C.-Z.,
100°	„	„	„	1018	„
150°	„	„	„	1027	„
200°	„	„	„	1036	„

während dagegen dieselbe Menge Wasser, welche bei 0° den Raum von 1000 C.-Z. erfüllt, bei

25°	den	Raum	von	1002¾	C.-Z.,
50°	„	„	„	1011¾	„
75°	„	„	„	1025½	„
100°	„	„	„	1043	„

einnimmt.

Es dehnt sich somit, wie man aus Obigem ersieht, das Quecksilber innerhalb 0° und 100° für jeden Grad Temperaturzunahme gleichmässig um $\frac{1}{5550}$ von dem Volum aus, welches es bei 0° einnimmt. Es beruht hierauf ganz besonders dessen ist bei Luftarten u. bei Quecksilber proportional der Temperaturzunahme.

bequeme Anwendung zu Thermometern (Temperaturmesser), und ebenso auch der Umstand, dass die Abtheilungen am Quecksilberthermometer überall eine gleiche Länge zeigen, vorausgesetzt nämlich, dass das Rohr überall eine gleiche Weite habe. Was die Scala selbst am Thermometer anlangt, so sind bekanntlich drei verschiedene Arten davon im Gebrauche, welche nach den Physikern, von denen sie herrühren, benannt werden, nämlich die Scala von **Réaumur**, von **Celsius** und von **Fahrenheit**. Am Réaumur'schen und am Celsius'schen Thermometer ist der Stand des Quecksilbers im Thermometerrohre, wenn letzteres im thauenden Eise taucht, mit 0°, am Fahrenheit'schen dagegen mit + 32° bezeichnet; der Stand des Quecksilbers, wenn das Thermometer bei 28″ Barometerstand in siedendem Wasser taucht, ist am Réaumur'schen Thermometer mit + 80°, am Celsius'schen mit + 100°, am Fahrenheit'schen mit + 212° bezeichnet. Es ist somit der Raum zwischen Thaupunkt und Siedepunkt auf der Réaumur'schen Scala in 80, auf der Celsius'schen in 100, auf der Fahrenheit'schen in 180 Theile oder Grade getheilt, und dieselbe Theilung in gleicher Weise unter dem Thaupunkt und über dem Siedepunkt fortgesetzt; die unter 0 liegenden Grade werden mit minus (—), die Grade darüber mit plus (+) bezeichnet. Es sind demnach

Verschiedene Eintheilung der Thermometer-Scala.

$$x^0\ R. \times 1{,}25 = x^0\ C.;\ \frac{x^0\ C.}{1{,}25} = x^0\ R.;\ (x^0\ R. \times 2{,}25) + 32 = x^0\ F.$$

$$(x^0\ C. \times 1{,}8) + 32 = x^0\ F.;\ \frac{x^0 F. - 32}{2{,}25} = x^0 R.;\ \frac{x^0 F. - 32}{1{,}8} = x^0 C.$$

Der Nullpunkt an der **Fahrenheit'schen** Scala entspricht — 14,2° R. und — 17,7° C.

Die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft bei 0° C. und 760mm Barometerstande wird als Maassstab zur Bestimmung der relativen Dichtigkeit der übrigen Luftarten unter ähnlichen äussern Verhältnissen genommen und = 1 gesetzt.

Die atmosphärische Luft ist nicht einfach.

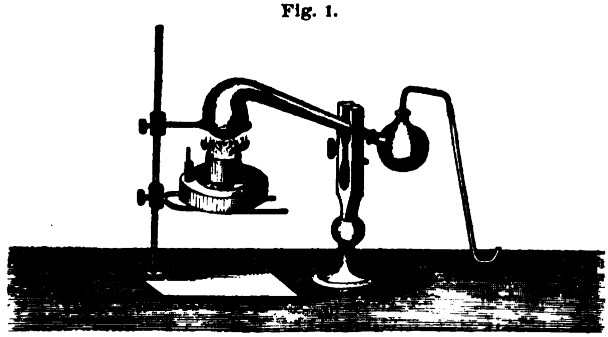
§ 7. Die irdischen Körper sind entweder durch und durch gleichartig, oder sie sind zerlegbar in Theile, welche unter einander und von dem Ganzen, woraus sie abgeschieden worden, chemisch verschieden sind. Die ersteren nennt man **einfache**, die letzteren **zusammengesetzte Körper**. Zu diesen letzteren gehört die atmosphärische Luft. Sie ist in mehrere Luftarten oder Gase trennbar, welche rücksichtlich ihrer gesammten physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten wesentlich von einander abweichen, daher auch mit besonderen Namen belegt werden, nämlich: **Sauerstoffgas**, **Stickstoffgas**, **Kohlensäuregas** und **Wasserdampf**. Die beiden ersteren Gase, Sauerstoffgas und Stickstoffgas, sind in ihren gegenseitigen Mengenverhältnissen am beständigsten, machen auch bei weitem den allergrössten Theil der Luft aus, durchschnittlich etwa 99 Procent, und werden gewöhnlich aus diesem Grunde als die wesentlichen Gemengtheile der Luft bezeichnet, obwohl die übrigen für den Haushalt der Natur nicht minder wichtig und unentbehrlich sind. Ausserdem sind auch innerhalb der atmosphärischen Luft, theils diffundirt, theils suspendirt, mancherlei Arten von Ausdünstungsstoffen enthalten, welche je nach den örtlichen Verhältnissen sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr variiren können und wegen ihrer Geringfügigkeit nicht immer leicht fassbar sind. — Das Gesammtgewicht der atmosphärischen Luft mag etwa 212 Trillionen Pfund betragen.

Bereitung von Sauerstoffgas.

§ 9. Zur Gewinnung von reinem Sauerstoffgase kann man sich nach dem Vorgange von Lavoisier des rothen Quecksilbers (Quecksilberoxyd) bedienen, mit geringeren Kosten aber des Braunsteins und des chlorsauren Kali's.

108 Gewichtstheile Quecksilberoxyd, ausgedrückt durch HgO, liefern beim Erhitzen bis 400° C. oder etwas darüber 8 Gewichtsth. Sauerstoffgas oder, die Theile als Grane genommen, 19 C.-Zoll, also sehr nahe ¹/₈ preuss. Quart (vgl. § 11). Die Erhitzung kann bei Anwendung von 100—200 Granen in einer Retorte von etwas dickem Glase über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, bei grösserer Menge in einer Porcellanretorte über Kohlenfeuer geschehen.

Fig. 1.



Der reinste Braunstein oder das Manganhyperoxyd, ausgedrückt durch MnO^2 (= 27,6 + 16 = 43,6), giebt in starker Glühhitze ¹/₃ seines Sauerstoffes ab und wird in Manganoxydoxydul, ausgedrückt durch MnO, Mn^2O^3, verwandelt, folglich $3\,\overbrace{MnO^2}^{130,8} = MnO, Mn^2O^3 + 2\,\overbrace{O}^{16}$, d. h., die Aequivalentenzahlen als Grane genommen, es geben 130,8 Grane reinsten Manganhyperoxyds in starker Glühhitze 16 Grane = 38 Cub.-Zoll Sauerstoffgas. Die Erhitzung wird am zweckmässigsten in einer eisernen Retorte über Kohlenfeuer vorgenommen.

Dasselbe Manganhyperoxyd giebt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die Hälfte seines Sauerstoffes (18 ¹/₃ Proc.) ab und wird zu schwefelsaurem Manganoxydul ($MnO\,SO^3$), folglich

$$\overbrace{MnO^2}^{43,6} + HO\,SO^3 = MnO\,SO^3 + HO + O,$$

d. h. es liefern in dieser Weise behandelt 43,6 Grane Manganhyperoxyd 8 Grane = 19 Cub.-Zoll Sauerstoffgas. Die Erhitzung kann in einer Glasretorte über der Weingeistlampe geschehen. Die Schwefelsäure kann vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt werden.

Das chlorsaure Kali, ausgedrückt durch KO, ClO^5 (= 47,2 + 75,5 = 122,7), giebt in der Hitze (352° C. und darüber) allen Sauerstoff ab und wird zu Chlorkalium (KCl = 74,7), folglich liefern, obige Aequivalentenzahlen als Grane genommen, 122,7 Grane reines chlorsaures Kali, 48 Grane oder sehr nahe 114 Cub.-Zoll Sauerstoffgas, 1 Unze demnach 450 Cub.-Zoll oder 7 preuss. Quart. (Ueber den Vorgang bei der allmäligen Erhitzung des chlorsauren Kali's vgl. § 201.)

§ 10. In pharmaceutischen Laboratorien wird man zur Bereitung von Sauerstoffgas stets am zweckmässigsten des chlorsauren Kali's sich bedienen. Bei Anwendung von nur 160—200 Granen chlorsauren Kali's kann die Operation in einer kleinen Glasretorte über der Weingeistlampe (Fig. 2) vorgenommen werden. Grössere Mengen behandelt man am besten in einer kleinen tubulirten Porcellanretorte über Kohlenfeuer oder einer grösseren Weingeist- oder Gaslampe, mischt aber vorher das Salz mit

Beim Verbrennungsprocesse sind besonders näher in Betracht zu ziehen:

Der Verbrennungsprocess, und die sich dabei darbietenden Erscheinungen.

Das Entzünden: nur wenige unter den brennbaren Körpern fangen, sobald sie mit der sauerstoffhaltigen Luft in Berührung kommen, Feuer (Phosphorwasserstoffgas, Kieselwasserstoffgas, mehrere von den metallhaltigen Kohlenwasserstoffen); die Mehrzahl bedarf, um sich zu entzünden, einer vorgängigen örtlichen Erhitzung, welche eben das ist, was man das Anzünden oder Anstecken nennt. Der Grad dieser Erhitzung ist aber je nach der Art des Körpers verschieden (Phosphor 55—60°, Schwefelkohlenstoffdampf wenig über 200°, Schwefel 300°, Wasserstoffgas über 600°).

Das Fortbrennen: ein einmal entzündeter Körper brennt fort, so lange der Zutritt sauerstoffgashaltiger Luft zu demselben nicht unterbrochen wird und dessen Temperatur nicht unter diejenige herabsinkt, welche zur Entzündung erforderlich war. Letzteres hängt aber von der Wärmemenge ab, welche während der Verbrennung einer gegebenen Gewichtsmenge des brennbaren Körpers entwickelt wird, und von dem Betrage der Wärmeableitung innerhalb einer gegebenen Zeit. Je grösser die erstere und je geringer die letztere, mit desto grösserer Intensität dauert nach Entfernung des entzündenden Mittels die Verbrennung fort.

Die Wärmequantität, welche gleiche Gewichtsmengen verschiedener brennbarer Körper bei der Verbrennung entwickeln, ist nämlich für verschiedene Körper eine ungleiche; sie steht im Verhältnisse zu der dabei verzehrten Sauerstoffmenge, welche ebenfalls für verschiedene Körper eine verschiedene ist. So z. B. erfordern 100 Wasserstoff 800, 100 Kohle 266, 100 Weingeist 208, 100 Aether 260 Sauerstoff zur Verbrennung, und in nahe gleicher Beziehung zu einander stehen in der That die dabei frei werdenden Wärmemengen. Dies wurde auf die Weise ermittelt, dass man die Verbrennung innerhalb eines mit Eis von 0° Temperatur umgebenen Raumes vor sich gehen liess. Das Eis absorbirt die frei werdende Wärme und verwandelt sich in Wasser von gleicher Temperatur. Da man nun durch anderweitige Versuche kennen gelernt hat, dass 1 Pfund Eis von 0°, um in Wasser von derselben Temperatur verwandelt zu werden, 75 Wärmeeinheiten (d. h. so viel Wärme als erforderlich, um die Temperatur von 1 Pfund Wasser um 75°, oder um die Temperatur von 75 Pfund Wasser um 1° zu erhöhen) bedarf, so lässt sich aus der Quantität geschmolzenen Eises sehr leicht die Wärmemenge berechnen, welche die Schmelzung veranlasste. Man hatte auf diese Weise gefunden, dass 1 Pfund Sauerstoff bei seiner Vereinigung mit Wasserstoff, Kohle, Weingeist, Aether die Entwickelung von sehr nahe derselben Quantität Wärme hervorrief, nämlich durchschnittlich so viel, als zum Schmelzen von 40 Pfund Eis von 0° erforderlich war, also $40 \times 75 = 3000$ Wärmeeinheiten, wie verschieden auch die dabei verbrannten Quantitäten jener Stoffe waren; denn diese letzteren betragen dem Obigen zu Folge 0,125, 0,375, 0,480 und 0,385 Pfund; man zog daraus den Schluss, dass dieselbe Menge Sauerstoff gleichviel Wärme entwickele, er verbinde sich mit dieser oder jener Substanz. Dieses Resultat hat sich nun allerdings bei weiteren Versuchen nicht als streng richtig ergeben, jedenfalls hat es sich aber als eine unzweifelhafte Thatsache herausgestellt, dass je grösser der Sauerstoffverbrauch, desto grösser auch die entwickelte Wärmequantität ist.

Die Wärmeableitung und deren Betrag innerhalb einer gegebenen Zeit hängt zunächst ab von der Masse und von der Art der nächsten Umgebung, ob dieselbe nämlich gut oder schlecht wärmeleitend ist, und von dem grösseren oder geringeren Sauerstoffgehalt der Luft, innerhalb welcher die Verbrennung vor sich geht; d. h. mit je weniger fremden, an der Verbrennung keinen directen Antheil nehmenden Luftarten das Sauerstoffgas gemengt ist, desto geringer ist die Wärmeableitung. Daher auch das viel lebhaftere Verbrennen brennbarer Körper in einem Strome reinen Sauerstoffgases oder in einem mit diesem erfüllten Raume, und die hohe Temperatur solcher Feuerstätte.

Das Auslöschen: das Aus- oder Verlöschen eines brennenden Körpers kann, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, sowohl durch Absperren des Luftzutrittes, als auch durch Abkühlen bewerkstelligt werden. Auf letzterem Umstande beruht das Ausblasen brennender Körper und im Wesentlichen die Wirksamkeit der Davy'schen Sicherheitslampe, und auf beiden zugleich die Wirksamkeit des Wassers als Feuerlöschmittel.

Der [..]mungsprocess. gang in den Zustand der chemischen Vereinigung mit Bestandtheilen des thierischen Körpers, den oben mitgetheilten Erfahrungen gemäss, die Entwickelung von nahe 4800° Wärmeeinheiten (75 × 64) veranlasst wird. Auf die Volumquantität der von einem und demselben Individuum unter denselben körperlichen Verhältnissen eingeathmeten Luft kann die Verschiedenheit der äussern Temperatur keinen verändernden Einfluss ausüben, wohl aber auf die Gewichtsquantität, da durch Temperaturerniedrigung die Luft an Dichtigkeit zunimmt und erfahrungsgemäss z. B. in 274 Cub.-Zoll von — 10° C. Temperatur $^{20}/_{274}$ mehr an wiegenden Theilen enthalten ist, als in Luft von + 10°. Hieraus folgt, dass der Mensch im Winter oder in kalten Klimaten innerhalb einer gegebenen Zeit dem Gewichte nach mehr Luft, daher auch mehr Sauerstoffgas einathmet, endlich, da die Menge des im Respirationsprocesse verschwindenden Sauerstoffes im Verhältnisse steht zu der Gewichtsmenge des in einem gegebenen Luftvolum enthaltenen Sauerstoffgases, auch mehr Sauerstoff verzehrt als im Sommer oder in warmen Klimaten. So fand Baral, dass er bei einer Temperatur von 0,54° in der Stunde 13,2 Gramme oxydirten Kohlenstoff ausathmete, im Sommer dagegen bei einer Temperatur von + 20,18 nur 10,1 Gramme. Diese Thatsachen erklären aber zur Genüge das Sichgleichbleiben der Temperatur des menschlichen Körpers unter so sehr verschiedenen äussern Temperaturverhältnissen, nicht minder aber auch den oftmals erstaunlichen Appetit der Bewohner der Polarländer; denn es steht die Menge der Nahrungsmittel in directem Verhältnisse zu der Menge des verzehrten Sauerstoffes und somit auch zu der Wärme, welche der Körper nach aussen abgiebt. Die grössere Genügsamkeit der Bewohner eines tropischen Klima's kann daher nicht als Folge einer feineren Sitte, sondern einer, vom Willen unabhängigen, durch die äusseren Verhältnisse bedingten Naturnothwendigkeit angesehen werden.

[..]er Ver[..]esungsprocess. Verwesung nennt man den Vorgang, durch welchen bei gewöhnlicher Temperatur vegetabilische und thierische Ueberreste unter Vermittelung der atmosphärischen Feuchtigkeit durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wesentlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt und so zum Verschwinden gebracht werden. Sie ist also eine langsame Verbrennung bei niederer Temperatur und ohne Feuererscheinung. Die sogenannte Naturbleiche ist ein specieller Vorgang der Art.

Die [..]lbstent[..]ndung. Ein dunkeler Oxydationsprocess kann unter günstigen äusseren Umständen zu einem feurigen sich steigern, wodurch die sogenannten Selbstentzündungen entstehen, so beim Phosphor, beim Kohlenpulver, bei mit fetten Oelen durchdrungenen porösen brennbaren Stoffen, bei den vorzugsweise sogenannten pyrophorischen Substanzen (durch Wasserstoffgas aus Eisenoxyd reducirtes Eisen, die bleiischen und schwefelkaliumhaltigen Pyrophore). Auch die Wirksamkeit der sogenannten Glühelampe, der Platinazündmaschine beruht zum Theil auf derselben Thatsache.

[..]rmeent[..]ckelung [..]gleitet [..]en che[..]ischen [..]rgang. § 13. Es ist übrigens keine ausschliessliche Eigenthümlichkeit des Sauerstoffes, bei seiner chemischen Vereinigung mit oxydirbaren Körpern Wärme allein, oder Wärme und Licht zu entwickeln, sondern es ist dies eine Erscheinung, welche überhaupt jede zwischen zwei ungleichartigen Körpern vor sich gehende chemische Reaction begleitet (Antimon und Chlor, Natrium und Quecksilber, Kalk und Wasser); daher gilt auch die Thatsache, dass 77 Gew.-Theile Stickstoffgas und 23 Gew.-Theile Sauerstoffgas mit einander zu einer, in Bezug auf chemische und physikalische Eigenthümlichkeiten mit wasser- und kohlensäurefreier Luft vollkommen identischen Mischung sich mischen lassen, ohne dass dabei die geringste Wärmeentwickelung wahrnehmbar werde, mit als Beweis, dass in der atmosphärischen Luft die beiden genannten Stoffe nicht chemisch verbunden enthalten sind, oder, mit anderen Worten, dass die Grundlage der atmosphärischen Luft keine chemische Verbindung sei.

Gleichwie der Uebergang von Sauerstoff in den Zustand der chemischen Vereinigung mit andern Körpern durch Erwärmung befördert wird,

in den meisten Fällen sogar durch Vorerwärmung eingeleitet werden muss, eben so auch bei anderen Elementen. Ueberhaupt kann als Regel angenommen werden, dass im Allgemeinen jede chemische Action zwischen ungleichartigen Körpern durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird, allerdings immer innerhalb gewisser Gränzen.

Quecksilber ist unterhalb seines Siedpunktes ohne Wirkung auf die Luft; innerhalb sauerstoffhaltiger Luft bis 360° erhitzt, verwandelt es sich in Quecksilberoxyd, welches bei 400° und darüber wieder in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

Hieraus folgt aber umgekehrt, dass, je niedriger die Temperatur, die Körper desto weniger geneigt sind, chemisch auf einander einzuwirken. In der That ist es auch durch Versuche bestätigt, dass durch sehr starke Abkühlungen (— 80 bis — 90° mittelst eines Breies aus starrer Kohlensäure und Aether) die kräftigsten chemischen Reactionen aufgehoben werden, wie z. B. zwischen Chlor einerseits und Phosphor, Antimon, Arsen anderseits.

Unvollkommene Oxydation.

§ 14. Die Sauerstoffquantität, welche ein oxydirbarer Körper bei seiner Oxydation aufnimmt, ist übrigens auch bei einem und demselben Körper nicht immer dieselbe, sondern kann bald mehr bald weniger betragen, je nach den Verhältnissen, unter denen die Oxydation vor sich geht, daher die Bezeichnung vollkommene und unvollkommene Oxydationsproducte. In niederer Temperatur und ebenso bei bebeschränktem oder mehr oder weniger gehemmtem Luftzutritte sind die Producte sehr häufig sauerstoffärmer, daher auch ganz anderer Art, als bei hoher Temperatur und vorhandenem Ueberfluss an Sauerstoff. So entstehen bei der Verbrennung organischer Substanzen bei beschränktem Luftzutritte, bei der sogenannten Verrussung, verschiedene brenzliche, empyreumatische, Producte, unter andern der sogenannte Kohlendunst, der Brenzessig, die Theere; bei der langsamen, nicht feuerigen Oxydation des Weingeistes entstehen nicht Kohlensäure und Wasser, sondern Essigsäure; bei der zwar glühenden, aber nicht flammenden Oxydation des Weingeistes vermittelst der Glühlampe entstehen Aldehyd, Acetal und sogenannte Lampensäure, welche, in der Luft sich verbreitend, den Kopf unangenehm afficiren, daher die Unzweckmässigkeit der sogenannten Räucherlampen; bei der langsamen, nicht feuerigen Oxydation des Phosphors entsteht neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure. Bei mehr oder weniger verlangsamtem Athmungsprocesse, z. B. bei vorwaltender sitzender Lebensweise, werden im lebenden Körper mannigfaltige unvollkommene Oxydationsproducte in übermässiger Menge erzeugt und abgeschieden, welche zu verschiedenen Krankheiten (Lithiasis, Gicht) Veranlassung geben. Die Verwesung organischer Körper unter Wasser und dadurch gehemmtem Luftzutritte, welche man Fäulniss nennt, giebt zur Entstehung der sogenannten Miasmen Veranlassung und diese rufen wieder die sogenannten Sumpfieber hervor.

Mittelbare Oxydation.

§ 15. Die Oxydation eines oxydirbaren Körpers kann auch auf Kosten eines bereits oxydirten vor sich gehen, oder, mit andern Worten, auf Kosten gebundenen Sauerstoffs geschehen. So kann Quecksilber auf Kosten von Salpetersäure, Kalium auf Kosten von Wasser oder Kohlensäure oxydirt werden. Manche Körper können sogar nur auf solchem mittelbaren Wege in Oxyde übergeführt werden, z. B. Silber.

Desoxydation.

Bei solchem Oxydationsprocesse findet natürlicherweise gleichzeitig auch ein entgegengesetzter Vorgang statt, nämlich eine Desoxydation. Beide beruhen aber darauf, dass das Bestreben der oxydirbaren Körper, mit Sauerstoff sich zu verbinden, nicht für alle gleich gross, sondern unter gewissen Verhältnissen bei dem einen grösser als bei dem andern ist. So wird das Silberoxyd aus seinen Lösungen in Säuren durch Quecksilber, das Quecksilberoxyd durch Kupfer, das Kupferoxyd durch Eisen desoxydirt, wofür man auch im Allgemeinen den Ausdruck reduciren, also zurückführen in den isolirten Zustand, gebraucht, weil das, was von den Sauerstoffverbindungen gilt, auch auf die Verbindungen der oxydirbaren Substanzen mit anderen Elementen als mit Sauerstoff übertragen werden kann. So werden Antimon, Blei, Quecksilber aus ihren Verbindungen mit Schwefel durch Eisen, Silber aus seiner Verbindung mit Chlor durch Zink reducirt. Die Desoxydationsvorgänge sind aber in ihrer Gesammtheit nicht minder wichtig als die Oxydationen. Die letzteren schaffen Licht und Wärme, die ersteren die Metalle. Eisen z. B. kommt als solches in der Natur nicht vor, sondern wird meistens nur oxydirt angetroffen; durch Glühen der aus oxydirtem Eisen bestehenden Eisenerze mit Kohle, dem am allgemeinsten angewandten Desoxydationsmittel, werden sie durch letztere desoxydirt und hierdurch wird das Eisenmetall gewonnen. Aehnlich verhält es sich mit dem Zink, dem Zinn, Blei u. v. a.

Wodurch der chemische Bestand der Luft unverändert erhalten wird.

Endlich wird auch der unveränderte chemische Bestand der atmosphärischen Luft, d. h. die Reproduction des Sauerstoffs, welchen die Luft in Folge der innerhalb derselben stetig stattfindenden Verbrennungs-, Athmungs- und Verwesungsvorgänge fortdauernd verliert, durch einen solchen Desoxydationsprocess, nur umgekehrter Art, bedingt. Die Kohlensäure nämlich, welche nebst Wasser das wesentliche Product jener Oxydationsvorgänge ist, verbreitet sich vermöge ihrer Luftform in die Luft und in das Wasser, welches die Erde bedeckt oder den Boden tränkt; sie wird von den pflanzlichen Organismen eingesogen und unter dem Einflusse des Lichtes gleichzeitig mit dem Wasserstoff eines Theils des Wassers von dem Pflanzenorganismus assimilirt, während der freigewordene Sauerstoff dieses Wassers in die Luft übergeht, derselben den erlittenen Verlust ersetzt, und gleichzeitig auch die zur Unterhaltung der Respiration der thierischen Organismen untaugliche Kohlensäure daraus entfernt wird. Es findet somit hierbei eine Desoxydation ohne gleichzeitige Oxydation statt, wie auch in vielen Fällen durch die Wärme (Zersetzung des Quecksilberoxyds und Silberoxyds durch Erhitzen) und durch Elektricität (Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom) geschehen kann.

Oxydation und Desoxydation können auch in einem und demselben Körper gleichzeitig vor sich gehen, d. h. es können manche mehrfach zusammengesetzte sauerstoffhaltige Körper durch gewisse äussere Einflüsse veranlasst werden, sich zu trennen, zu zerfallen in höher und minder oxydirte Producte von einfacherer Zusammensetzung, gleichsam eine innere Selbstverbrennung zu erleiden, welche ebenfalls bald von sichtbarer Feuererscheinung begleitet sein kann (Verpuffung), bald nicht. Sehr schöne Vorgänge der Art bieten z. B. das zweifach-chromsaure und das salpetersaure Ammoniumoxyd, die sogenannte Schiessbaumwolle, endlich auch das Schiesspulver selbst.

gewöhnlichen Glase, einer Verbindung aus dieser Kieselsäure mit Kali und Kalk, die starken alkalischen Eigenthümlichkeiten dieser Oxyde auf das Vollständigste neutralisirt.

Wichtige Wirksamkeit der sauren und alkalischen Oxyde.

Die chemische Wirksamkeit der sauren und basischen Oxyde ist übrigens nicht blos darauf beschränkt, sich wechselseitig zu neutralisiren, wenn sie bereits fertig gebildet mit einander in Berührung gesetzt werden, sondern sie rufen einander auch wechselseitig hervor, wenn von beiden nur das eine gegeben, von dem andern aber nur das Material zu dessen Bildung vorhanden ist (z. B. Schwefelsäure und Braunstein, Kali und Braunstein, Kupfer und Schwefelsäure; Zink, Wasser und Schwefelsäure).

Man bezeichnet diese Erscheinung gewöhnlich als den Erfolg der prädisponirenden Anziehung; es ist dieselbe für die Praxis von grossem Werthe, denn es beruht darauf die Fabrikation vieler höchst wichtiger Hülfsmittel der Medicin, der Gewerbe und der Industrie, so z. B. des Salpeters, des chlorsauren und chromsauren Kali's, der Seife, des Materials zur Fabrikation der Stearinkerzen, ebenso die Anwendung des gebrannten Kalks in der Landwirthschaft als Beförderungsmittel der Verwesung, der Alkalien beim Bleichprocesse u. v. a.

Was man unter Radical versteht.

§ 17. Das mit Sauerstoff zu einem sauren oder basischen Oxyde verbundene Element wird im Allgemeinen das Radical der Säure oder des Oxyds überhaupt genannt. So ist Phosphor das Radical der Phosphorsäure, Kalium das Radical des Kali's.

Die Verbindungen zwischen Radical und Sauerstoff geschehen, wie alle chemischen Verbindungen überhaupt, nach constanten Verhältnissen. Es haben jedoch viele Radicale die Fähigkeit, in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff sich zu vereinigen und so mehrere von einander wohl unterschiedene zusammengesetzte Körper zu erzeugen, welche als die verschiedenen Oxydationsstufen des betreffenden Radicals bezeichnet, daher auch als ebenso viele verschiedene Körper mit verschiedenen Namen belegt werden müssen. Interessante Beispiele der Art bieten unter anderen die unter den Namen Phosphor, Stickstoff, Mangan bekannten Radicale, deren zahlreiche Oxydationsstufen in ihren Benennungen auch Beispiele liefern von der üblichen Benennungsweise der Sauerstoffverbindungen überhaupt.

Es verbinden sich nämlich:

Multipele Verbindungsverhältnisse.

31	Phosphor	mit 8	Sauerstoff	zu	unterphosphoriger Säure (*Acidum hypophosphorosum*).
31	„	„ 24	„	zu	phosphoriger Säure (*Acidum phosphorosum*).
31	„	„ 40	„	zu	Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum*).
14	Stickstoff	„ 8	„	zu	Stickstoffoxydul (*Oxydum nitrosum*).
14	„	„ 16	„	zu	Stickstoffoxyd (*Oxydum nitricum*).
14	„	„ 24	„	zu	salpeteriger Säure (*Acidum nitrosum*).
14	„	„ 32	„	zu	Untersalpetersäure (*Acidum hyponitricum*).
14	„	„ 40	„	zu	Salpetersäure (*Acidum nitricum*).
27	Mangan	„ 8	„	zu	Manganoxydul (*Oxydum manganosum*).
27	„	„ 12	„	zu	Manganoxyd (*Oxydum manganicum*).
27	„	„ 16	„	zu	Manganhyperoxyd (*Hyperoxydum manganicum*).
27	„	„ 24	„	zu	Mangansäure (*Acidum manganicum*).
27	„	„ 28	„	zu	Uebermangansäure (*Acidum hypermanganicum*).

Verbindungen zwischen Säuren und Basen ersetzt werden könnte, worin aber doch die besonderen Eigenthümlichkeiten der Säure oder der Base mehr oder weniger verändert sind, auch in den fernerweitigen Verbindungen derselben verändert bleiben. Derartig zusammengesetzte Körper werden gepaarte Verbindungen (gepaarte Säuren und gepaarte Basen), und der mit der Säure oder der Base in dieser eigenthümlichen Art verbundene Körper wird Paarling (*copula*) genannt. Unter den organischen Säuren kommen gepaarte Säuren besonders häufig vor (z. B. die aldehydirten Säuren, die sauren Glycosiden). Nicht immer ist es aber möglich, diese Art des Zusammengesetztseins gleich leicht und unzweifelhaft nachzuweisen, daher auch sehr häufig die Schwierigkeit, über die nähere Zusammensetzung der organischen Radicale zu entscheiden. Auch viele neutrale organische Verbindungen müssen rücksichtlich ihres chemischen Verhaltens als gepaarte Verbindungen erster, zweiter und wohl auch dritter Ordnung angesehen werden, so die Bitterstoffe aus den Mandeln (Amygdalin), der Weidenrinde (Salicin), den Pappelblättern (Populin) u. a.

Was man unter Salz versteht.

§ 20. Das Product aus der Vereinigung eines sauren Oxyds mit einem basischen wird Salz, und zwar im engern Sinne Sauerstoffsalz genannt, und dessen besonderer Name aus dem Namen seiner einzelnen näheren Bestandtheile zusammengesetzt. So liefern Sauerstoffschwefel oder Schwefelsäure mit Sauerstoffkalium oder Kali: schwefelsaures Kali (*Kali sulfuricum* oder *Sulfas kalicus*), welches weder die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure, noch die alkalischen des Kalis darbietet. So wie aber Sauerstoff mit den Elementen nur in bestimmten einfachen oder multiplen Verhältnissen zu basischen, sauren und neutralen Oyxden sich vereinigt, ebenso auch die beiden ersteren untereinander. Die Verbindung, in welcher das saure und das basische Oxyd die möglich vollständigste Neutralisation erfahren haben, nennt man Neutralsalz, oder richtiger, da eine vollkommene Neutralisation nicht in allen Fällen stattfindet, Normalsalz. Durch Vermehrung der Base oder der Säure um ein bestimmtes Vielfaches entstehen basische und saure Salze. So geben:

Neutrale, saure und basische Salze.

47,2 Kali mit 52 Chromsäure: neutrales oder normales chromsaures Kali (*Kali chromicum*, *Chromas kalicus*).
47,2 „ „ 104 Chromsäure: zweifach-chromsaures Kali (*Kali bichromicum*, *Bichromas kalicus*).
47,2 „ „ 156 Chromsäure: dreifach-chromsaures Kali (*Kali trichromicum*, *Trichromas kalicus*).
112 Bleioxyd mit 52 Chromsäure: normales chromsaures Bleioxyd (*Plumbum chromicum*, *Chromas plumbicus*).
224 „ „ 52 Chromsäure: zweifach-basisches chromsaures Bleioxyd (*Plumbum chromicum bibasicum*, *Chromas biplumbicus*).

Doppelsalze.

Wenn zwei Salze untereinander sich weiter verbinden, so ist das Product ein Doppelsalz, z. B. das Seignettesalz, eine Verbindung von weinsaurem Kali mit weinsaurem Natron (*Natro-Kali tartaricum*, *Tartras natrico-kalicus*). Ausnahmsweise verbindet sich zuweilen eine Säure mit einer ungleichnamigen Base zu einem anomalen (regelwidrigen) Salze, so das chromsaure Chlorkalium (*Chloro-Kalium chromicum*, *Chromas chloro-kalicus*).

In den normalen Verbindungnn der Säuren mit den Basen findet zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem Sauerstoff der Base eine bestimmte quantitative Beziehung statt, welche zwar für verschiedene Säuren

2) der Einwirkung einer stärkeren Säure auf ein Salz mit schwacher Säure, und umgekehrt einer stärkeren Base auf ein Salz mit schwacher Base (einfache chemische Wahlanziehung). Kohlensaures Kali und Essigsäure liefern essigsaures Kali und freie Kohlensäure, essigsaures Bleioxyd und Salpetersäure liefern salpetersaures Bleioxyd und freie Essigsäure, chlorsaure Magnesia und Baryt liefern chlorsauren Baryt und Magnesia;
3) der wechselseitigen Zersetzung zweier Salze (doppelte chemische Wahlanziehung). Essigsaures Bleioxyd und kohlensaures oder schwefelsaures Kali liefern essigsaures Kali und kohlensaures oder schwefelsaures Bleioxyd;
4) der Einwirkung einer Base auf ein säurungsfähiges Radical und umgekehrt (prädisponirende chemische Anziehung). Kali und Chlor oder Iod liefern chlorsaures oder iodsaures Kali neben Chlor- oder Iodkalium, Schwefelsäure und Kupfer liefern bei Gegenwart von Luft und Wasser schwefelsaures Kupferoxyd, ohne Mitwirkung von Luft und Wasser, aber bei Mitanwendung von Wärme liefern dieselben schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelige Säure.

Sauerstoff nicht ausschliesslich Säure-, Basen- und Salzerzeuger.

§ 23. Die Säuren, Basen und Salze erzeugende Wirksamkeit ist übrigens keine ausschliessliche Eigenschaft des Sauerstoffs, sondern kommt noch manchen anderen Elementen zu, wenn auch allerdings keinem in so ausgezeichnetem Grade wie dem Sauerstoff, so dem Schwefel, Selen, Tellur, dem Chlor, Brom und Iod. Die Säuren, Basen und Salze im Allgemeinen werden daher auch zunächst je nach dem in ihnen enthaltenen säure- und basebildenden Princip unterschieden. Wo letztes Sauerstoff ist, werden die betreffenden Verbindungen Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen und Sauerstoffsalze genannt. Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs tretend giebt Sulfosäuren, Sulfobasen, Sulfosalze, Chlor giebt Chlorosäuren, Chlorobasen, Chlorosalze, u. s. w. Als Beispiele eines officinellen Sulfosalzes möge hier das sogenannte Schlippe'sche Salz oder das krystallwasserhaltige dreibasische schwefelantimonsaure Schwefelnatrium (*Sulfostibias trinatricus, Natrium sulfostibicum tribasicum*), und als Chlorsalz das krystallisirbare chlorgoldsaure Chlornatrium (*Chlorauras natricus, Natrium chlorauricum*) erwähnt werden.

Was unter Wasserstoffsäuren zu verstehen.

Die noch zuweilen übliche Bezeichnung Wasserstoffsäuren für eine gewisse Klasse von sauerreagirenden Wasserstoffverbindungen hat eine durchaus andere Bedeutung als die Bezeichnungen Sauerstoffsäuren, Sulfosäuren u. s. w., indem in ersteren der Wasserstoff keineswegs das säurende Princip ist, wie Sauerstoff und Schwefel in den letzteren, sondern vielmehr das gesäuerte Radical. Der Name Wasserstoffsäuren bezeichnet daher eine Reihe von Säuren, welche ein und dasselbe Radical, nämlich Wasserstoff, aber einen verschiedenen Säureerzeuger (Schwefel, Chlor, Iod u. s. w.) enthalten. Wird die eine oder die andere von diesen Wasserstoffsäuren (Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäuren) mit einer Sauerstoffbase, also einem basischen Oxyde, zusammengebracht, so entsteht zwar eine neutrale Verbindung, dieselbe ist aber kein Salz in der eben bemerkten Bedeutung des Wortes, denn sie ist nicht das Product der wechselseitigen Vereinigung der beiden zusammengebrachten Verbindungen, sondern vielmehr das Product einer wechselseitigen Zersetzung beider. Es

e von Salzen, welche er **Haloidsalze** nannte, während er die aus irklichen Vereinigung von Sauerstoffsäuren, Sulfosäuren, Selensäuren und rsäuren mit gleichnamigen Basen hervorgehenden wirklichen Salze als **Am-salze** bezeichnete. **Berzelius** unterschied drei Arten von Haloid-, nämlich: neutrale, saure und basische. **Neutrale Haloidsalze** er die aus der wechselseitigen Einwirkung eines basischen Oxyds einer sogenannten Wasserstoffsäure hervorgehenden Producte, sofern nichts von unverändertem Oxyd und unveränderter Säure enthalten **basische Haloidsalze** nannte **Berzelius** dieselben, wenn darin noch ändertes Oxyd, **saure Haloidsalze**, wenn darin noch unverän- Säure enthalten war. Ein neutrales Haloidsalz war z. B. das Kochsalz, ebenso das Quecksilberchlorid, hervorgegangen aus der Einwirkung Chlorwasserstoffsäure auf Quecksilberoxyd, ein basisches Haloidsalz die Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd, sauer-asisches Quecksilberchlorid, gegegenwärtig Quecksilberoxychlorid (*Oxy-tum hydrargyricum*) genannt; ein saures Haloidsalz endlich war die indung von Quecksilberchlorid mit Chlorwasserstoff, saures Quecksil-lorid, chlorwasserstoffsaures Quecksilberchlorid (*Chlorhydras hydrar-s*) genannt.

Aeltere Ansicht von den Salzen.

n älterer Zeit war der Begriff, welchen man mit dem Worte Salz verband, och viel ausgedehnterer. Man bezeichnete, ohne auf die Zusammensetzungs- Rücksicht zu nehmen, mit dem Namen Salz alles, was in Wasser löslich war n Folge dessen irgend eine Wirkung auf die Geschmacksorgane ausübte; man schied je nach der Art dieser Wirkung **saure Salze**, wohin nicht bloss alle ichen Salze von saurem Geschmacke, z. B. das Sauerkleesalz (*Sal Acetosellae*), Weinstein, der Alaun, sondern auch die Säuren selbst, z. B. die Weinsäure *ssentiale Tartari*), die Bernsteinsäure (*Sal volatile Succini*) gehörten, ferner **Lau-alze**, d. h. die dem Wasser, worin sie sich löstea, einen laugenhaften Ge-ack ertheilenden Substanzen, daher die Namen: vegetabilisches, mineralisches lüchtiges Laugensalz für das, was wir gegenwärtig kohlensaures Kali, koh-ures Natron und kohlensaures Ammonium nennen. **Neutralsalze** nannte die aus der wechselseitigen Einwirkung eines sauren Salzes und eines Lau-lzes hervorgehenden Verbindungen, z. B. das Glaubersalz, das Kochsalz. **elsalze** wurden die im Wasser löslichen Verbindungen genannt, welche sich Zusammenbringen einer Säure mit einer sogenannten Erde bildeten, wie z. B. Bittersalz, der Gyps. **Metallsalze** nannte man die im Wasser löslichen Ver-

ten eine Andeutung in Betreff der Zusammensetzung zeigten, so die Namen *Sal m rabile Glauberi, Arcanum duplicatum, Sal narcoticus Vitrioli, Sal tartari* u. v. a.

Die ersten erfolgreichen Versuche, eine durchgreifend auf wissenschaftlicl Grundsätze basirte Nomenclatur der chemischen Verbindungen und somit auch d Salze aufzustellen und in die Chemie einzuführen, verdanken wir Lavoisie dem Gründer der antiphlogistischen Theorie. Die 1811 von Berzelius bei G legenheit einer von ihm besorgten neuen Ausgabe des schwedischen Pharmakop aufgestellte wissenschaftliche lateinische chemische Nomenclatur ist nur eine w tere, den Fortschritten, welche die Chemie seitdem gemacht hatte, angepasste Au führung der von Lavoisier im Vereine mit Guyton-Morveau, Bertholle Fourcroy Ende des vorigen Jahrhunderts geschaffenen chemischen Nomenclat und beide haben im Laufe der Zeit in ausserordentlichem Grade dazu beigetr gen, das Studium der Chemie zu fördern und hierdurch auch die Grenzen dies Wissenschaft zu erweitern.

Vom Wasser.

Physikalische Verhältnisse des Wassers.

Verhalten des Wassers zur Wärme.

§ 24. Das Wasser ist der Repräsentant des tropfbarflüssigen A gregatzustandes, welcher wesentlich dadurch charakterisirt ist, dass d diesen Zustand darbietenden Körpern eine solche Verschiebbarkeit der Thei zukommt, dass dieselben jeden gegebenen Raum nach allen Seiten hin, w sie einen Druck ausüben, erfüllen, und in freier, von keinen Wandung eingeschlossener Form Tropfen bilden. Es kommt jedoch der tropfba flüssige Aggregatzustand dem Wasser nicht dauernd zu, sondern ist v äusseren Temperaturverhältnissen abhängig. Bei Temperaturen unterha dem Nullpunkte des Réaumur'schen und des Celsius'schen Thermomete und unterhalb + 32° des Fahrenheit'schen Thermometers (vergl. S. geht das Wasser allmählich durch Abgabe von Wärme an die Umgebu in den festen Zustand über und wird zu Eis, es gefriert. Wie das Wa ser, so verhalten sich in dieser Beziehung die meisten tropfbarflüssig Körper, doch stimmt deren Gefrierpunkt selten mit dem des Wassers übe ein, ist vielmehr bald höher (Eisessig), bald niedriger (Quecksilber). Au giebt es tropfbarflüssige Körper, welche bis dahin durch keine noch s weit getriebene Abkühlung zum Gefrieren haben gebracht werden könn (z. B. Weingeist).

Nicht immer tritt übrigens beim Erkalten des Wassers unter 0° C. e Gefrieren desselben ein, es kann vielmehr unter Umständen bis mehre Grade darunter unter Beibehaltung seines flüssigen Zustandes erkaltet we den, nämlich:

a. bei vorsichtigem, sehr langsamem und ruhigem Erkalten in eine Gefässe mit glatten Wandungen — das Gefrieren tritt unter s chen Verhältnissen wohl erst bei — 10° ein, besonders beim B wegen, dann aber augenblicklich und unter Steigerung der Te peratur bis zu 0°. Man hat diese Erscheinung, welche noch b mehreren anderen flüssigen oder geschmolzenen Körpern (Eisessi viele Salzlösungen, Schwefel, Phosphor) sich wahrnehmen läs mit dem Namen Ueberschmelzung bezeichnet;

Ueberschmelz.

b. bei festem Verschluss in damit angefüllten Gefässen mit starken Wandungen, welche dem Ausdehnungsbestreben hinreichenden Widerstand entgegensetzen, denn Eis ist minder dicht als Wasser in dem Verhältniss von 918 : 1000, schwimmt daher auf Wasser. Ist nun das Wasser in einem Gefässe eingeschlossen, welches diese Ausdehnung nicht gestattet, so bleibt es flüssig; nicht hinreichend starke Gefässe werden zersprengt. — Noch manche andere Körper verhalten sich in dieser Beziehung dem Wasser ähnlich, so flüssiges Wismuth, Gusseisen, Silber, Bleioxyd, während sonst im Allmeinen die Stoffe bei ihrem Uebergange aus dem tropfbaren in den festen Zustand sich zusammenziehen, schwinden (Schwefel, Phosphor, Zink, Blei). Ausdehnung beim Erstarren.

Die Wirkung, welche die Ausdehnung des Wassers im Momente seines Erstarrens ausübt, wird dem Drucke von 1000 Atmosphären gleich geschätzt. Das entstandene Eis erleidet aber durch weitere Abkühlung keine weitere Ausdehnung, sondern umgekehrt, wie alle festen Körper, eine Zusammenziehung, welche sogar im Verhältniss zu andern festen Körpern sehr beträchtlich ist.

c. bei Aufgelöstsein irgend eines Körpers darin. Wasser z. B., welches $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Kochsalz enthält, gefriert erst bei $-15\frac{1}{2}$ °C., Seewasser, worin $\frac{1}{30}$ Salz aufgelöst ist, gefriert bei — 2,2° C. Das Gefrierende ist reines Wasser, das Flüssigbleibende wird daher um so salzreicher. Aehnlich verhält es sich mit weingeisthaltigem Wasser.

§ 25. Bringt man unter 0° C. erkaltetes Eis in einen über 0° C. erwärmten Raum, so in ein Winterszeit geheiztes Zimmer, so nimmt das Eis aus der warmen Umgebung Wärme auf und dessen Temperatur steigt. Hat diese letztere 0° erreicht, so hört die weitere Temperaturzunahme des Eises auf, und alle noch weiter in das Eis übergehende Wärme wird verbraucht, um es aus dem festen in den flüssigen Zustand überzuführen, oder mit andern Worten, zu schmelzen. Durch Versuche hat man gefunden, dass 1 Pfund Eis von 0°, um in Wasser von derselben Temperatur verwandelt zu werden, genau soviel Wärme erfordert, als zur Erwärmung von 1 Pfund Wasser von 0° bis auf + 75° erforderlich ist. In 1 Pfund Wasser von 0° sind also 75 Wärmeeinheiten mehr enthalten, als in ebenso viel Eis von gleicher Temperatur. Diese Wärme, welche hier weder durch das Gefühl, noch durch das Thermometer wahrgenommen werden kann, wird **gebundene** oder auch **latente** (verborgene) **Wärme**, oder auch in dem gegebenen Falle **Flüssigkeitswärme**, sofern sie als Ursache der Flüssigkeit des an und für sich festen Körpers angesehen wird, genannt. Wirkung der Wärme auf Eis. Latente Wärme.

Die Zahl 75 ist aus Versuchen von **Lavoisier** und **Laplace** abgeleitet; neuere von andern Physikern mit Benutzung verfeinerter Apparate angestellte Versuche haben etwas abweichende Zahlen ergeben, so 79,25 (**De la Provostaye** und **Desains**), 79,24 und 79,06 (**Faraday**), 80 (**Person**), 80,34 (**Hess**).

Wie das Eis, so verhalten sich auch die meisten festen Körper, nur bieten sich je nach der Art derselben mehr oder weniger grosse Unterschiede in Betreff der Schmelztemperatur (Schmelzpunkt) und in Betreff der Quantität der hierbei latent werdenden Flüssigkeitswärme dar. Bezeichnet man die Schmelztemperatur oder den Schmelzpunkt des Eises mit Der Schmelzpunkt ist bei verschiedenen Körpern verschieden.

0° C., so ist sie für Quecksilber — 40°, für Schwefel + 109°, für Zinn + 228°, für Blei + 322°, für Zink + 400°, für Silber + 1000°, für Eisen + 2000°, für andere Körper, z. B. Platin, noch höher, und noch andere sind noch gar nicht geschmolzen worden (Kohlenstoff, Kalk).

Unter den starren zusammengesetzten Körpern, besonders denjenigen organischen Ursprungs, giebt es übrigens viele, welche sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen darum nicht verflüssigen lassen, weil sie beim Erwärmen noch unterhalb ihres Schmelzpunktes eine Entmischung (Zersetzung) erleiden, z. B. der Zucker, die Holzsubstanz und auch der Marmor (kohlensaurer Kalk) gehören dahin, doch auch letztere und andere ähnliche können geschmolzen werden, wenn die Erhitzung in dicht verschlossenen Gefässen, welche gasigen Entweichungsproducten keinen Ausgang gestatten, vorgenommen wird. Bei manchen geht der Schmelzung eine Erweichung voraus, so beim Eisen, welche getrennte Theile fähig macht, sich zu einem Ganzen vereinigen, gleichsam zusammenkneten zu lassen. Die Schweissbarkeit des Eisens, Platins, Palladiums wird dadurch bedingt.

Das Schweissen.

Die Flüssigkeitswärme des Wassers ist grösser als bei irgend einem anderen geschmolzenen Körper. Sie beträgt, nach den Versuchen von Person, wenn beim Wasser 80 Wärmeeinheiten, bei

Quecksilber	2,82	Zinn	14,25
Phosphor	5,0	Silber	21,1
Blei	5,4	Zink	28,1
Schwefel	9,4	Chlorcalcium	40,7
Iod	11,7	Salpeter	47,4
Wismuth	12,6.	Natronsalpeter	63,0
Cadmium	13,6		

Flüssigkeitswärme, deren quantitative Feststellung.

Die Flüssigkeitswärme des Wassers von 0° lässt sich am einfachsten auf die Weise erkennen und wohl auch quantitativ bestimmen, dass man eine bestimmte Gewichtsmenge Eis von 0° in eine ebenfalls bestimmte Gewichtsmenge warmen Wassers von bestimmter Temperatur bringt, und, nachdem es geschmolzen, die Temperatur des gesammten Wassers feststellt. Man würde auf diese Art finden, dass 1 Pfund Eis von 0° und 1 Pfund Wasser von 100° 2 Pfund Wasser von + 10° (mit Zugrundlegung der Person'schen Zahl) liefern. Hätte man dagegen 1 Pfund Wasser von 0° mit 1 Pfund Wasser von 100° gemischt, so würde man 2 Pfund Wasser von 50° erhalten. Es sind folglich im ersten Versuche 80 Wärmeeinheiten latent geworden.

Bei den Metallen, welche wie Zinn und Blei erst in höherer Temperatur schmelzen, lässt sich die Flüssigkeitswärme derselben am besten durch die Beobachtung der Abkühlungszeiten von 10 zu 10° wahrnehmen und feststellen. Man beobachtete nämlich, dass sehr erhitztes geschmolzenes Zinn von 290 auf 280° in 14 Secunden, von 240 auf 230° in 23 Secunden abkühlte, aber zur Abkühlung von 230 bis 220°, wo es fest wurde, 560 Secunden Zeit gebrauchte; man schliesst also mit Recht, dass in dieser verhältnissmässig so sehr langen Zeit nicht allein die freie Wärme, sondern auch die im flüssigen Zinn enthaltene latente Wärme entweicht, und dadurch die Abkühlung diese bedeutende Verzögerung erfährt. Dieser Schluss ist aber in der That um desto mehr begründet, als nachher die Abkühlung wieder schneller fortgeht und z. B. in dem vorigen Versuche die Abkühlung des festgewordenen Zinns von 220 auf 210° nur 33 Secunden forderte. Rudberg, von dem diese Versuche herrühren, schloss daraus, dass ein Gewichtsth. flüssiges Zinn soviel Wärme latent enthält, als erforderlich ist, um 1 Gewichtsth. Wasser um 13 ⅓° zu erwärmen. Dieses Resultat stimmt aber sehr nahe mit dem obigen überein, welches später von Person auf anderem Wege gewonnen worden.

§ 26. Wird ein geschmolzener Körper ohne weitere Zuführung von Wärme in einem Raume, dessen Temperatur niedriger ist als der Schmelzpunkt des betreffenden Körpers, sich selbst überlassen, so entweicht dessen Flüssigkeitswärme allmälig in die Umgebung, und der flüssige Körper kehrt in den starren Zustand zurück. Hierbei zeigen aber viele Körper

die interessante Erscheinung, dass ihre Theile nicht zu einer formlosen Masse erstarren, sondern, wenn Raum gegeben ist, zu einem oder mehreren regelmässig gestalteten Ganzen sich anhäufen, oder, mit anderen Worten, zu festen Aggregaten sich gestalten, welche von geradlinigen, ebenen, unter gewissen Winkeln zusammenstossenden Flächen begrenzt sind. Man nennt diese Erscheinung Krystallisiren, Krystallisation, die Körper, welche sie darbieten, krystallisirbar.

Was man unter Krystallisiren versteht.

Das Krystallisiren ist der Erfolg einer dem Körper inwohnenden eigenthümlichen Kraft, welche jedoch keineswegs allen festen Körpern zukommt, denn es giebt auch welche, besonders unter den organischen, die dieser Eigenthümlichkeit ermangeln, so die Gummiarten und viele vegetabilische und fossile Harze. Man nennt solche Körper amorph, die Erscheinung selbst Amorphie. Viele krystallisirbare Körper haben eine so vorherrschende Tendenz, sich regelmässig zu gestalten, dass sie im festen Zustande nur krystallinisch vorkommen, manche andere dagegen können willkürlich krystallinisch und amorph gewonnen werden (Kohlenstoff, Schwefel, Kieselsäure, kieselsaurer Kali-Kalk, im amorphen Zustande Glas, im krystallinischen Réaumur'sches Porcellan genannt, ferner arsenige Säure, Zucker u. v. A.), doch bedingen diese verschiedenen Zustände auch Verschiedenheiten in den anderweitigen physikalischen Eigenschaften, so in der Farbe, Wärmecapacität, Härte, dem specifischen Gewichte, dem Schmelzpunkte u. s. w.

Damit die Krystallisation vor sich gehe, ist es mit wenigen Ausnahmen nothwendig, dass der betreffende Körper in dem flüssigen, dem tropfbarflüssigen oder dem elastisch-flüssigen Zustande sich befinde, wodurch die Theilchen den zu ihrer regelmässigen Anordnung erforderlichen Grad von Beweglichkeit erlangen, doch kann der erstere ausser durch Wärme allein auch durch einen andern, an und für sich flüssigen Stoff, in welchem der zu krystallisirende Körper ohne Aenderung seiner chemischen Beschaffenheit löslich ist, hervorgerufen werden, so z. B. durch Wasser (die meisten Salze), Weingeist (die Alkaloide), Terpentinöl (Schwefel), Schwefelkohlenstoff und Chloroform (Schwefel, Phosphor und Iod). Indess kommen auch, wie gesagt, Fälle vor, wo starre Körper ohne krystallinische Structur oder von gewisser krystallinischer Gestaltung ohne vorgängige Verflüssigung krystallinisch werden (der amorphe Schwefel, die amorphe arsenige Säure) oder eine andere krystallinische Structur annehmen, z. B. das Quecksilberiodid.

Wodurch die Krystallisation begünstigt wird.

Die ausserordentlich zahlreichen und mannigfaltigen Formen, welche die krystallisirten Körper, die natürlichen, wie die künstlich erzeugten, darbieten, lassen sich auf einige wenige Urverhältnisse in Bezug auf die Beschaffenheit ihrer Lineardimensionen (Axen), rücksichtlich deren Zahl, Lage, Gleichheit und Ungleichheit, zurückführen, von denen die übrigen alle abgeleitet werden können. Es ordnen sich in dieser Beziehung die krystallisirten Körper zu einigen wenigen streng getrennten Gruppen, deren einzelnen Gliedern das eine oder das andere Urverhältniss zu Grunde liegt.

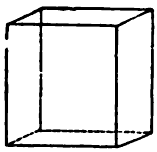
Man nennt diese Gruppen Krystallsysteme, und unterscheidet deren sechs, nämlich:

1. Drei Hauptdimensionen stehen auf einander senkrecht und sind alle gleich.

Die verschiedenen Krystallsysteme.

Die diese Verhältnisse darbietenden Gestalten machen das reguläre (sphäroidische, gleichgliedrige, tessurale, tesserale) Krystallsystem aus, welches wieder in das *a*) homoëdrisch-reguläre, wenn an jedem Ende der Axen nach vier entgegengesetzten Richtungen hin ein gleiches Verhältniss der Flächen sich zeigt, und in das *b*) hemiëdrisch-reguläre, wenn an jedem Ende der Axen nur nach zwei entgegengesetzten Richtungen hin ein gleiches Verhältniss der Flächen auftritt, zerfällt. Zu *a* gehören von einfachen Formen der regelmässige Sechsflächner (Würfel) (Fig. 3, pag. 28), der regelmässige Achtflächner (Fig. 4, pag. 28), der rhombische Zwölfflächner (Fig. 5, pag. 28), der ungleichseitige Vierundzwanzigflächner (Trapezoëder) (Fig. 6, pag. 28), der Viermal-Sechsflächner (Pyramidenwürfel) (Fig. 7, pag. 28), der

Fig. 3.



Dreimal-Achtflächner (Pyramidenflächner) (Fig. 8). Zu *b* gehören unter Anderem noch der durch Verschwinden von vier Flächen des regulären Achtflächners entstehende **reguläre Vierflächner** (hemiëdrischer Achtflächner) (Fig. 9*a* und *b*) und der durch Verschwinden von zwölf Flächen des Pyramidenwürfels entstehende **fünfseitige Zwölfflächner** (hemiëdrischer Pyramidenwürfel) (Fig. 10*a* und *b*).

Fig. 4.

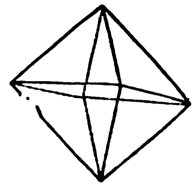


Fig. 5.

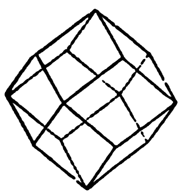


Fig. 6.

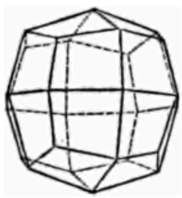


Fig. 7.

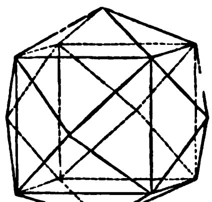


Fig. 8.

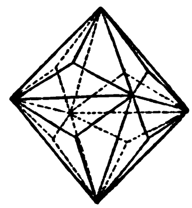


Fig. 9*a*.

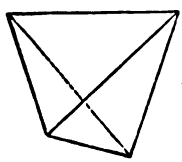


Fig. 9*b*.

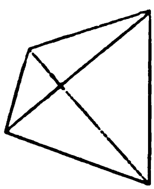


Fig. 10*a*.

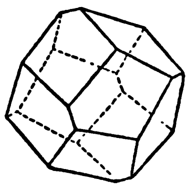
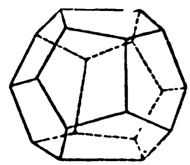


Fig. 10*b*.



Uebersicht der wichtigsten im regulären System krystallisirenden Substanzen.*)

A. Mineralien.

Regulär krystallisirte Körper.

Die Mehrzahl der Metalle, wie z. B. Gold, Silber, Kupfer, Blei. — Diamant, Speisskobalt, Rothkupfererz, Flussspath, Bleiglanz, Zinkblende, Silberglanz, Eisenkies, Kobaltglanz, Fahlerz, Spinell, Gahnit, Magneteisen, Chromeisen, Granat, Leucit, Boracit.

B. Chemische Präparate.

Phosphor, arsenige Säure, antimonige Säure, Kupfersulfuret, Kupferchlorür, Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium, Iodkalium, Bromnatrium, Chlorlithium, Cyankalium; Doppelchlorüre von Kalium oder Ammonium und Platin, Iridium, Palladium und Zinn; Doppelcyanüre von Kalium und Zink, Cadmium, Silber, Quecksilber; salpetersaurer Baryt und Strontian, salpetersaures Bleioxyd, Alaun, Natriumsulfantimoniat.

Quadratisches Krystallsystem.

2. **Drei Hauptdimensionen stehen aufeinander senkrecht, aber nur zwei davon sind gleich.** Die dieses Verhältniss darbietenden Formen bilden das **quadratische** (viergliedrige, zwei- und einaxige, pyramidale, tetragonale) **Krystallsystem**, zu welchem von hemoëdrischen einfachen Gestalten

*) Diese und die nachfolgenden Uebersichten sind aus C. F. **Rammelsberg**'s **Lehrbuch der Krystallkunde** (Berlin 1852) entnommen. Dieses Werk, sowie desselben Verfassers **Handbuch der krystallographischen Chemie** (Berlin 1855) sind ganz besonders für Pharmaceuten, welche sich mit der Lehre von den Krystallen näher bekannt machen wollen, zum Selbststudium geeignet.

Fig. 11.

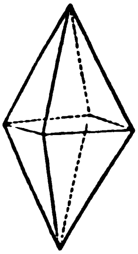


Fig. 12.

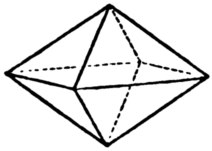


Fig. 13a.

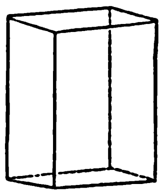


Fig. 13b.

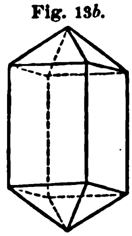
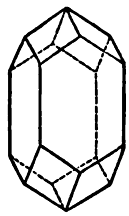


Fig. 13c.



der **spitze** (Fig. 11) und der **stumpfe quadratische Achtflächner** (Fig. 12), die **quadratische Säule** (Fig. 13a, b, c, d) und die **gleichkantige, achtseitige Säule** gehören.

Fig. 13d.



Uebersicht der wichtigsten im quadratischen System krystallisirenden Substanzen.

A. Mineralien.

Zinnstein, Rutil, Braunit, Hausmannit, Kupferkies, Scheelit, Zirkon, Vesuvian.

B. Chemische Präparate.

Zinn, Quecksilberchlorür, Quecksilberiodid, phosphorsaures Kali, phosphorsaures Ammoniumoxyd, arseniksaures Kali, arseniksaures Ammoniumoxyd, schwefelsaures Nickeloxyd, Cyanquecksilber, Kaliumeisencyanür.

Rhombisches Krystallsystem.

3. **Drei Hauptdimensionen stehen senkrecht aufeinander, aber alle drei sind ungleich. Rhombisches** (ein und einaxiges, zwei und zweigliedriges, orthotypes) **Krystallsystem.** Von einfachen Gestalten gehören unter Anderem dahin der **rhombische Achtflächner** (Fig. 14, 15a und b), der **rechtwinkelige Achtflächner** (Fig. 16), die **gerade rhombische** (Fig. 17) und die **rechtwinkelige Säule** (Fig. 18a, b, c).

Fig. 14.

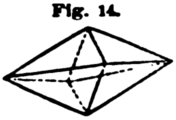


Fig. 15a.

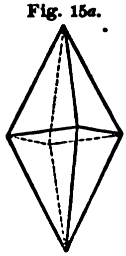


Fig. 15b.

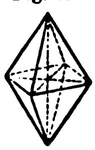


Fig. 16.

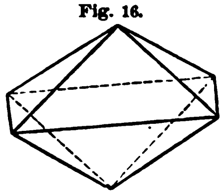


Fig. 17.

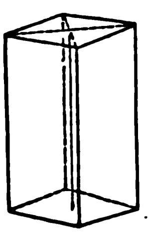


Fig. 18a.

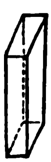
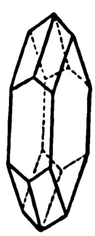


Fig. 18b.



Fig. 18c.



Uebersicht einiger wichtiger im rhombischen System krystallisirenden Substanzen.

A. Mineralien.

Rhombisch krystallisirte Körper.

Schwefel, Goethit (Nadeleisenerz), Manganit, Wismuthglanz, Antimonglanz, Auripigment, Kupferglanz, Strahlkies, Arsenikkies, Schwerspath, Cölestin, Bleivitriol, Anhydrit, Aragonit, Witherit, Strontianit, Weissbleierz, Olivin, Staurolith, Kieselzinkerz, Stilbit, Topas, Wolfram.

B. Chemische Präparate.

Iod, Quecksilberiodid (gelbes), Quecksilberchlorid, Chlorbaryum, schwefelsaures, chromsaures und selensaures Kali, schwefelsaures Ammoniumoxyd, Salpeter, wasserfreies schwefelsaures Natron und Silberoxyd, überchlorsaures und übermangansaures Kali, schwefelsaure Talkerde (Bittersalz), schwefelsaures Zinkoxyd und Nickeloxyd, salpetersaures Silberoxyd, Eisenfrischschlacke, Citronensäure, zweifach äpfelsaures Ammoniumoxyd, ameisensaurer Baryt, neutrales und zweifach oxalsaures Ammoniumoxyd, zweifach weinsteinsaures Kali (Weinstein) und Ammoniumoxyd, die Doppelsalze von weinsteinsaurem Kali mit weinsteinsaurem Natron (Seignettesalz), Ammoniumoxyd (Ammoniakweinstein) und Antimonoxyd (Brechweinstein).

Klinorhombisches Krystallsystem.

Fig. 19*a*.

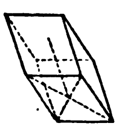


Fig. 19*b*.

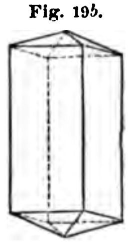
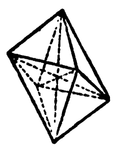


Fig. 19*c*.



4. Drei Hauptdimensionen, wovon zwei schief aufeinander stehen, beide aber gegen die dritte rechtwinkelig geneigt und alle drei ungleich sind. Klinorhombisches (monoklinoëdrisches, zwei und eingliedriges, hemiorthotypisches) Krystallsystem. Die Hauptform ist die schiefe rhombische Säule (Fig. 19*a* und *b*) und der klinorhombische Achtflächner (Fig. 19*c*), eine schiefe, ungleichkantige, vierseitige Pyramide mit Abweichungen der Axe in der Ebene einer Diagonale, wie z. B. den Krystallgestalten des Boraxes, Gypses, Eisenvitriols zum Grunde liegen.

Uebersicht der wichtigsten im klinorhombischen System krystallisirenden Substanzen.

A. Mineralien.

Klinorhombisch krystallisirbare Körper.

Realgar, Kupferlasur, Malachit, Gyps, Rothbleierz, Orthoklas (Feldspath), Augit, Hornblende, Epidot, Orthit, Titanit, Datolith.

B. Chemische Präparate.

Schwefel (geschmolzen), zweifach kohlensaures Kali und Ammoniumoxyd, neutrales (mit 10 Aeq. Wasser) und anderthalbfach kohlensaures Natron, kohlensaure Magnesia (mit 5 Aeq. Wasser), Borax (mit 10 Aeq. Wasser), chlorsaures Kali, phosphorsaures und arseniksaures Kali und Ammoniumoxyd, 3basisch phosphor- und arseniksaures Natron (mit 1 Aeq. basischem und 24 Aeq. Krystallwasser), Glaubersalz, Eisenvitriol und die Sulfate vom Manganoxydul, Kobaltoxyd etc. (mit 7 Aeq. Wasser); die Doppelsulfate von vielen Monoxyden und Kali oder Ammoniumoxyd, unterschwefeligsaures Natron, Oxalsäure, Weinsteinsäure, die essigsauren Salze von Natron, Baryt, Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd; die oxalsauren Doppelsalze von M^2O^3 mit Kali oder Ammoniumoxyd; Kaliumeisen-(mangankobalt)cyanid, Rohrzucker, Asparagin, Piperin etc.

5. Drei Hauptdimensionen, sämmtlich schief aufeinander stehend und ungleich. Klinorhomboïdisches (triklinoëdrisches, ein- und

Dimorphie.

Ein und derselbe Körper kann in vielerlei secundären Formen krystallisiren, welche jedoch in den meisten Fällen nur einem einzigen Krystallsystem angehören und in Hinsicht der Winkel mit einander vereinbar und von einer gemeinschaftlichen Grundform abzuleiten, daher in der Wirklichkeit nicht wesentlich verschieden sind. So kommen beim Kalkspath mehrere hundert scheinbar sehr abweichende Krystallformen vor, welche jedoch alle dem drei- und dreigliedrigen System angehören und als deren Grundform ein stumpfes Rhomboëder angenommen wird. Indess kommt auch manchen Körpern die Eigenthümlichkeit zu, unter besonderen Verhältnissen Formen anzunehmen, welche wirklich wesentlich verschieden sind und sich nicht auf ein und dieselbe Grundform zurückführen lassen. Man nennt solche Körper dimorph (zweigestaltig). Ausgezeichnete Beispiele der Art bieten der Schwefel, der Kohlenstoff, der kohlensaure Kalk, das Iodquecksilber dar. Der Uebergang aus einer Gestaltungsweise in die andere geht, wie schon erwähnt, zuweilen sogar in dem festen Körper selbst ohne alle vorgängige Verflüssigung vor sich, so beim Schwefel und beim Iodquecksilber.

Wärmecapacität.

§ 27. Wird dem aus schmelzenden Eis entstandenen Wasser von 0°, nachdem die Schmelzung der ganzen Eisquantität vollendet, noch mehr Wärme zugeführt, so häuft sich diese als freie Wärme in dem Wasser an und bewirkt zunächst eine Steigerung der Temperatur. Dies findet bei allen Körpern statt, aber nicht in gleichem Maasse, d. h. verschiedene Körper bedürfen zur Steigerung ihrer Temperatur um eine gleiche Anzahl von Graden der Zuführung ungleich grosser Wärmemengen oder, mit anderen Worten, verschiedene Körper besitzen eine verschiedene Wärmecapacität. Das Wasser hat unter allen flüssigen und festen Körpern die grösste Wärmecapacität. So erfordert z. B. 1 Pfund Wasser 30 mal mehr Wärme als 1 Pfund Quecksilber, um auf eine gleiche Temperatur gebracht zu werden.

Specifische und relative Wärme;

Im Allgemeinen nennt man die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um gleiche Gewichte verschiedener Körper um eine gleiche Anzahl von Graden zu erwärmen, die specifische Wärme der Körper, und setzt gewöhnlich, um für die verschiedene specifische Wärme verschiedener Körper bestimmte Zahlenausdrücke zu haben, die specifische Wärme des Wassers = 1 oder = 1000. Hiervon ausgehend ist also die spec. Wärme des Quecksilbers = $\frac{1}{30}$ = 0,033, oder $\frac{1000}{30}$ = 33,3. Die specif. Wärme eines Körpers multiplicirt mit seinem specif. Gewichte giebt seine relative Wärme, d. h. die durch eine Zahl ausgedrückte grössere oder geringere Wärmemenge, welche erfordert wird, um ein bestimmtes Volum des Körpers um ebensoviel Grade zu erwärmen, als ein gleiches Volum Wasser. So ist die relative Wärme des Quecksilbers = 33,3 × 13,6 = 452,88, die relative Wärme des Wassers = 1000 gesetzt.

Fig. 24.



wie sie ermittelt wird.

Zur Ermittelung der specifischen Wärme der Körper werden verschiedene Methoden befolgt, so die Methode

a) des Eisschmelzens mit Anwendung des nach Lavoisier benannten Calorimeters (Fig. 24). Es besteht aus drei in einander steckenden metallenen Gefässen, die durch kleine Dräthe in gehöriger Entfernung von einander gehalten werden. Das innerste ist von Drath geflochten und dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Körpers; der Raum zwischen diesem und dem nächsten ist ist mit fein zerstossenem Eise angefüllt, ebenso der Raum zwischen diesem und dem dritten äussersten, damit die Temperatur der Luft keinen

Verschiedene Aggregatzustände bedingen eine verschiedene Wärmecapacität.

Dagegen geht aus der Vergleichung der specif. Wärme des Eises, des Wassers und des Wasserdampfes hervor, dass ein und dasselbe materielle Substrat bei verschiedenen Aggregatzuständen auch eine verschiedene Wärmecapacität haben kann, denn, wie obige kleine Tabelle zeigt, so ist die Wärmecapacität des starren und des luftförmigen Wassers nahehin nur die Hälfte von der des tropfbarflüssigen Wassers. Endlich ist die Wärmecapacität eines und desselben Körpers auch bei unverändert bleibendem Aggregatzustande in verschiedenen Temperaturen verschieden, und zwar in höheren Temperaturen grösser als in niederen. Es betrage z. B. die specif. Wärme des eiskalten Wassers 1000, so beträgt die specif. Wärme des siedendheissen Wassers 1013. Die mittlere Wärmecapacität des Eisens hat sich zwischen 0° und + 100° = 109,8, zwischen 0° und 300° = 121,8 ergeben. Hiermit übereinstimmend ist auch die Erfahrung, dass bei einem und demselben Körper mit der Vermehrung der Dichte eine Verringerung der specif. Wärme verbunden ist. Gehämmerte oder zu Drath ausgezogene Metalle z. B. haben eine geringere Wärmecapacität als dieselben Metalle im gegossenen Zustande. Aehnlich verhält es sich mit dem Kohlenstoffe als Diamant (spec. Gew. = 3,5; spec. W. = 146,9), Graphit (spec. Gew. = 2,3; spec. W. = 202,7), Kohle (spec. Gew. = 1,3; spec. W. = 241,5).

Die specifische Wärme des Erdbodens ist nahehin wie die der Luft ¼ von der des Wassers. Hieraus ergiebt sich die schnellere Erkaltung der Erde und der Luft und zum Theil auch der Einfluss grosser Gewässer auf das Klima eines Landes.

Das Sieden.

§ 28. Die Steigerung der Temperatur des Wassers durch Zuführung von Wärme erreicht bei einem Barometerstande von 28 Zoll endlich bei + 100° des Celsius'schen, bei + 80° des Réaumur'schen und bei + 212° des Fahrenheit'schen Thermometers ihre Gränze; die dann in das Wasser noch weiter eintretende Wärme wird abermals latent und verwandt, um eine weitere Aenderung des Aggregatzustandes zu bewirken, welche sich durch die Erscheinung, welche man das Sieden nennt, kundgiebt. Das Wasser verwandelt sich in Gas oder Dampf, dessen Temperatur der des siedenden Wassers gleich ist und dessen Volum sehr nahe das 1700fache von dem des Wassers beträgt, woraus er entstanden. 1 Liter davon wiegt 0,59 Grmm. und auf 0° C. und 760^{mm} Barometerstand reducirt 0,80559 Grmm. In einem Pfund von diesem Dampfe ist so viel Wärme im latenten Zustande enthalten, als zum Schmelzen von $7^1/_3$ Pfund Eis von 0°, oder als zum Erwärmen von $5^1/_2$ Pfund eiskaltem Wasser bis zum Siedpunkte erforderlich, also 550°, wie man sich überzeugt hat, indem man mit Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln den Dampf innerhalb eines mit Eis umgebenen oder mit eiskaltem Wasser gefüllten Raumes sich verdichten liess.

Die Temperatur, bei welcher ein flüssiger Körper in Folge fortdauernd zugeführter Wärme durch seine ganze Masse hindurch in Dampf sich verwandelt, siedet, wird Siedepunkt genannt. Derselbe ist, wie bei festen Körpern der Schmelzpunkt, für verschiedene Körper ein verschiedener. Unter denselben Verhältnissen, wo der Siedepunkt des Wassers + 100° C. ist, ist der Siedepunkt des Aethers + 36°, des Weingeistes (0,798) + 78°, des Terpentinöls + 156°, der Schwefelsäure + 326°, des Quecksilbers + 360°.

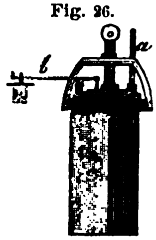
lässt. Dahin gehört z. B. das Verkochen des Zuckersyrups in den sogenannten Howard'schen Vacuumpfannen.

Andererseits kann aber auch durch künstliche Erhöhung des Drucks der Siedepunkt einer Flüssigkeit mehr oder weniger erhöht werden, so z. B. wenn man Wasser in einem Gefässe erhitzt, aus welchem der Dampf nur durch eine verhältnissmässig kleine Oeffnung entweichen kann. Durch eine kleine Oeffnung kann nämlich nur dann aller Dampf, welcher durch die in jedem Momente in die Flüssigkeit übergehende Wärme erzeugt wird, ausströmen, wenn durch die grössere Spannkraft des Dampfes eine grössere Ausströmungsgeschwindigkeit möglich geworden ist. Jene kann aber nur die Wirkung einer höheren Temperatur, und diese nur die Folge eines grösseren Druckes sein, welcher eben durch die grössere Spannkraft des Dampfes auf die Oberfläche der Flüssigkeit ausgeübt wird. — Man benutzt dieses Verhalten, um in gewissen Fällen den mangelnden normalen Luftdruck zu ersetzen. In dem Hospiz auf dem St. Bernhard z. B., wo bei einer Höhe von 6750 Fuss und 22,4 Zoll Barometerstand das Wasser schon bei 92,3° C. siedet, würden sich Speisen nur sehr schwierig und mit verhältnissmässig grossem Aufwand an Brennmaterial, welches dort selten ist, in der gewöhnlichen Weise gar kochen lassen, in der angegebenen Weise geschieht es aber leicht.

Wie man den Siedepunkt des Wassers beliebig erhöhen kann.

Dadurch, dass man an der kleinen Oeffnung des Siedegefässes einen Verschluss anbringt, der sich erst dann öffnet, wenn die Spannkraft der Dämpfe und mithin auch die Temperatur des Wassers, aus dem sie sich erzeugen, eine gewisse Höhe erreicht haben, was man mittelst eines Gewichtes oder auch eines eingesenkten Thermometers beliebig bestimmen kann, ist es möglich, das Wasser bis zu sehr hoher Temperatur zu erwärmen, ohne dass es kocht, und dadurch Wirkungen zu erlangen, welche durch Wasser von gewöhnlicher Siedetemperatur zu erreichen nicht möglich ist. Ein derartig construirtes Siedegefäss ist der Papin'sche Topf oder Digestor (Fig. 26), so genannt nach seinem Erfinder Dionys Papin. Dieser Apparat besteht aus einem cylindrischen Gefässe von Kupfer, dessen Wände im Stande sind, einen starken Druck auszuhalten. Eine Oeffnung im Deckel ist durch ein Ventil geschlossen, welches man durch ein an den Biegel *b* angehängtes verschiebbares Gewicht angemessen belasten kann. In einer zweiten Oeffnung des Deckels ist ein Thermometer *a* angebracht, um die Temperatur beobachten zu können.

Fig. 26.



Beim Erhitzen des Wassers in verschlossenen Gefässen in der eben beschriebenen Weise nimmt die Spannkraft der Dämpfe, d. h. der Druck, welchen sie auf die einschliessenden Umgebungen ausüben, in viel rascherem Maasse zu, als die Temperatur, wie sich aus nachstehender kleinen Tabelle ergiebt.

Spannkraft des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Spannkraft in Atmosphären.	Entsprechende Temperatur.	Druck auf 1 □Centim. in Kilogrmm.
1	100	1,03
1½	112,2	1,53
2	121	2,07
2½	128,8	2,56
3	135,4	3,10
4	145	4,83
5	153	5,20
6	160	6,20
8	172	8,26
10	182	10,33
15	200	15,50

Hierauf beruht im Wesentlichen die Anwendung des gespannten Dampfes als drückende und bewegende Kraft.

§ 29. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit, somit auch des Wassers, kann auch bei bleibendem normalen Drucke eine Steigerung erleiden, und zwar sowohl in Folge des Aufgelöstseins irgend eines festen Körpers in der betreffenden Flüssigkeit, als auch durch Wirkung der Flächenanziehung.

Gleichwie nämlich Salzgehalt den Gefrierpunkt des Wassers (S. 25) erniedrigt, so erhöht ein solcher auch den Siedepunkt. Eine gesättigte Auflösung von Kochsalz (41,2 Salz auf 100 Wasser) siedet bei 108,4° C., von salpetersaurem Natron (224,8 Salz auf 100 Wasser) siedet bei 121°, von kohlensaurem Kali (205 auf 100 Wasser) bei 133°, von salpetersaurem Kalk (362,2 auf 100 Wasser) bei 151°, von essigsaurem Kali (798 auf 100 Wasser) bei 169°, von Chlorcalcium (325 auf 100 Wasser) bei 179,5°. Erhöhung des Siedepunktes durch aufgelöste Stoffe,

Man bedient sich solcher Auflösungen, besonders der letzteren, häufig, um innerhalb derselben Abdampfungs- oder Destillationsapparate und deren Inhalt mit grösserer Sicherheit oder auch innerhalb bestimmter Temperaturen zu erwärmen, und bezeichnet sie mit dem Namen **Bad**, daher die Ausdrücke **Wasserbad** (*Balneum maris*, davon die irrige Uebersetzung Marienbad), **Chlorcalciumbad**. — Man stellt (Fig. 27) die die zu erhitzende Flüssigkeit enthaltende Porcellan- oder Glasschaale in eine andere kupferne Schaale, deren oberer Rand nach innen horizontal vorsteht; diese Schaale wird mit Wasser oder mit der Chlorcalciumlösung gefüllt und dann durch eine untergesetzte Weingeistlampe oder auf sonst andere Weise erhitzt. Um denselben Apparat für grössere und kleinere Schaalen benutzen zu können, ist es gut, mehrere flache, nach innen vertiefte Ringe (Fig. 28) von verschiedener Weite zu haben, mittelst deren man die Oeffnung des kupfernen Gefässes nach Erforderniss verengen kann.

Fig. 27.



Fig. 28.



Die Wirkung der Flächenanziehung kann ebenfalls, wie erwähnt, unter günstigen Umständen eine Erhöhung des Siedepunktes mancher Flüssigkeiten weit über den normalen, so bei dem Wasser bis 135°, herbeiführen. Man nimmt solche Erscheinung besonders dann wahr, wenn die betreffende Flüssigkeit entweder ursprünglich, oder in Folge vorgängiger längerer Erhitzung luftleer ist und sich auch unterhalb ihres normalen Siedepunktes kein Gas aus ihr entwickelt. Eine Folge davon ist das heftige Aufstossen und darauf folgende plötzliche Aufsieden, welche die Destillation mancher Flüssigkeiten (Schwefelsäure, Quecksilber) so unangenehm und wohl auch gefahrvoll machen. Bei Dampfkesseln können hierdurch sogar sehr gefährliche Explosionen veranlasst werden. Von anderer Art ist die Erscheinung, welche man gewöhnlich unter dem Namen des **Leidenfrost'schen** Versuchs begreift und wobei in der Wirklichkeit keine Steigerung des Siedepunktes, vielmehr das Gegentheil stattfindet. durch Wirkung der Flächenanziehung.

Leidenfrost, welcher um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zu Duisburg lebte und als Professor an der dortigen Universität fungirte, unterwarf zuerst die Thatsache, dass Wasser, auf eine glühende Metallplatte getröpfelt, die Tropfenform beibehält und, auf der Platte herumrollend, auffallend langsam verdunstet, einer wissenschaftlichen Prüfung, daher auch von spätern Physikern die Erscheinung nach ihm benannt worden. Der Versuch gelingt am besten in einer nicht zu dünnen Schaale aus Silber oder Platin, welche man über der Lampe bis zum Glühen erhitzt und worein man nun warmes Wasser langsam eintröpfelt. Aber nicht blos Wasser, sondern überhaupt alle verdampfbaren Flüssigkeiten sind dazu geeignet. Die Temperatur dieser letzteren erreicht dabei niemals deren Siedepunkt. Die Ursache ist die durch die hohe Temperatur verminderte Adhäsionsfähigkeit der Flüssigkeit an das Metall, in Folge dessen eine Benetzung der Gefässwandungen nicht stattfindet, und die Flüssigkeit durch Verdampfung mehr Leidenfrost'sches Phänomen.

Wärme verliert, als sie durch das dieselbe nicht unmittelbar berührende heisse Metall empfängt. Stellt man den Versuch mit flüssiger schwefeliger Säure an, deren Siedepunkt bei — 10° ist, und giesst dann Wasser in die in der heissen Schaale rotirende Säure, so erstarrt dieses in der glühenden Schaale zu Eis, weil nun die schwefelige Säure schnell vergast und die hierzu nöthige Wärme theilweis dem Wasser entzieht (Boutigny). Faraday brachte auf diese Weise sogar Quecksilber zum Gefrieren, indem er zuerst Aether und flüssige Kohlensäure in den heissen Tiegel brachte und dann Quecksilber hinzufügte.

ampf-ärme. § 30. So verschieden bei verschiedenen geschmolzenen Körpern die Flüssigkeitswärme, so verschieden gross ist auch bei vergasten die Dampfwärme oder Verdampfungswärme. Unter allen flüssigen Körpern bindet aber das Wasser bei seinem Uebergange in den luftförmigen Zustand die grösste Wärmemenge, und zwar, wie bereits in § 28 angeführt, sehr nahe 550 Wärmeeinheiten. Es bildet aber auch in der That den dünnsten Dampf. Das specif. Gewicht desselben ist nämlich, das der Luft = 1 gesetzt, = 0,62. Weingeistdampf, dessen specif. Gewicht 1,6 beträgt, enthält nur 214 Wärmeeinheiten, und Aetherdampf, dessen specif. Gewicht = 2,6, nur 90. Daher auch die verschiedene Menge Kühlwasser, welche bei der Destillation dieser drei Flüssigkeiten zur Abkühlung erfordert wird. Die Verdamfungswärme des Terpentinöls beträgt 68¾ Wärmeeinheiten, das specif. Gewicht des Gases ist = 4,765.

Durch seinen grossen Gehalt an gebundener Wärme ist der siedendheisse Wasserdampf ganz besonders geeignet, um Wärme von einem Feuerherd beliebig, leicht und zweckmässig nach anderen Orten hin zu übertragen, und es beruhen hierauf die bei manchen Gewerben so häufig angewandte Dampfkochung, Dampfheizung, Dampfdestillation u. s. w.

ıs Ver-ımpfen. Die Verdampfung des Wassers, und so auch anderer verdampfbarer Körper, findet übrigens nicht blos bei dessen Siedetemperatur statt, sondern sie geht auch, wie die alltägliche Erfahrung lehrt, bei jeder Temperatur unter dieser vor sich, jedoch in solchem Falle nur von der Oberfläche der betreffenden Flüssigkeit aus, und wofern Raum für die Aufnahme des Dampfes gegeben ist. Solcher Raum ist aber jeder luftleere oder lufterfüllte Raum, welcher nicht bereits mit dem Dampfe der verdampfenden Flüssigkeit gesättigt ist. In dem Maasse aber, als die Temperatur niedriger ist, ist auch die Dichtigkeit des Dampfes, d. h. die absolute Gewichtsmenge desselben in einem gegebenen Raume, geringer, und somit auch seine Spannung, denn diese steht, dem Mariotte'schen Gesetze entsprechend, bei jedem Gase in geradem Verhältnisse zu seiner Dichtigkeit. Es lässt sich daher die Gewichtsmenge des in einem bestimmten Raume enthaltenen Wasserdampfes sowohl dadurch bestimmen, dass man ihn auf ein bestimmtes Gewicht eines Wasserdampf absorbirenden Körpers (z. B. Chlorcalcium) sich condensiren lässt, und dann die Gewichtszunahme ermittelt, welche dieser dadurch erfahren, als auch durch Ermittelung der Temperatur, bei welcher der vorhandene Wasserdampf ein gesättigter sein würde, und demnächst der solchem gesättigten Wasserdampfe zukommenden Dichtigkeit. Um zunächst diese Temperatur zu ermitteln, benutzt man die Eigenschaft der Körper, bei fortgesetzter Abkühlung in wasserdampfhaltiger Luft sich endlich mit Thautropfen zu beschlagen. Die Temperatur, bei welcher diese Erscheinung eintritt, der sogenannte Thaupunkt, fällt aber mit derjenigen zusammen, bei welcher der vorhandene Wasserdampf seine grösste Spannung erreicht, folglich gesättigter Dampf sein würde. Hat man daher mittelst eines hierzu

Fig. 31.

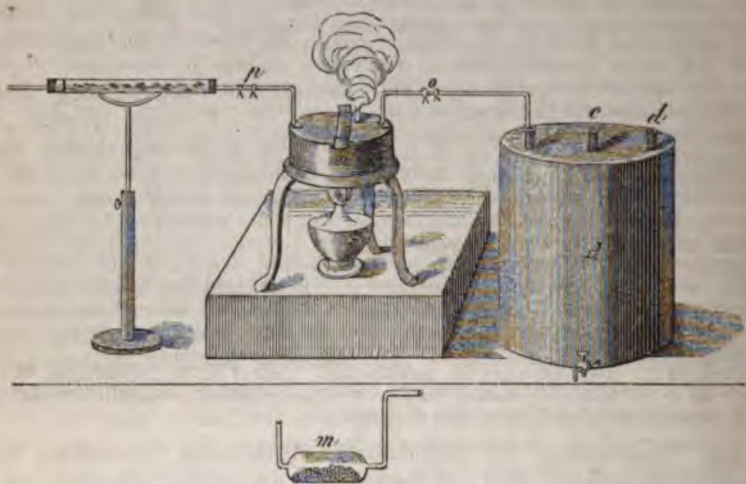


das Ganze deckt man eine Glasglocke, deren unterer Rand mit etwas Talg bestrichen wird, um auf der Glasplatte, die die unter die Schale mit Schwefelsäure gelegt wird, luftdicht zu schliessen. Nimmt man anstatt der Glasplatte einen durchbohrten mit Rohr und Hahn versehenen Luftpumpenteller (Fig. 31), welchen man mit der Luftpumpe in Verbindung setzt, und lässt die Verdunstung in der oben angegebenen Weise im luftverdünnten Raume vor sich gehen, so ist sie in noch viel kürzerer Zeit vollendet.

b. Austrocknen in einem Strom warmer trockener Luft (Fig. 32). Die zu trocknende Substanz wird, wo möglich als Pulver, in den horizontalen Theil des Glasgefässes m gebracht, welches

Fig. 32.

Austrocknungs-Apparat.



dann in ein Wasserbad n, das man durch eine Lampe oder einen Ofen siedend heiss erhält, gelegt wird. Bei o ist das Glasgefäss durch eine Kautschukröhre mit dem Behälter A, worin sich Wasser befindet, verbunden, bei p aber auf eine gleiche Weise mit einer weiten Glasröhre, die eine Länge von 8 bis 10 Zoll besitzt und welche Stücke von Chlorcalcium enthält. Oeffnet man nun den Hahn des Behälters A, so wird in dem Maasse, als das Wasser ausfliesst, Luft durch die Chlorcalciumröhre und das Austrocknungsgefäss hindurchströmen. Das Chlorcalcium entzieht dieser Luft die Feuchtigkeit, sie gelangt daher vollkommen trocken zu den in m befindlichen Substanzen, und es dunstet in derselben alle Feuchtigkeit ab. Die Tubulaturen c und d des Wasserbehälters A, gewöhnlich Aspirator genannt, dienen zum Einfüllen des Wassers und zum Entweichen der Luft während des Einfüllens.

Alcarazas.

Die porösen Thonkrüge (Alcarazas), welche man in Spanien, im nördlichen Afrika und im ganzen Orient zum Abkühlen der Getränke benutzt, verdanke ihre Wirksamkeit ihrer Porosität, vermöge welcher die in ihnen enthaltene Flüssigkeit fortwährend durchsickert, die Aussenfläche feucht erhält und hier verdunstet, wobei in der warmen und trockenen Atmosphäre dieser Länder, besonders wenn Luftzug hinzutritt, eine bedeutende Erniedrigung der Temperatur des Inhalts der Krüge stattfindet, und zwar unter günstigen Umständen um mehr als 10° unter die Temperatur der umgebenden Luft, wenn diese 25—30° beträgt.

§ 31. Dass das Wasser, wie alle übrigen Körper überhaupt, durch Zuführung von Wärme innerhalb des tropfbarflüssigen Zustandes eine räumliche Vergrösserung, d. h. eine mit der Temperaturzunahme fortschrei-

Theile eines Erdmeridianquadranten, von dem im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts durch eine Commission französischer Physiker und Mathematiker 2 Zehntheile (von Dünkirchen bis Barcelona) mit einem grossen Aufwande von geistigen und materiellen Kräften gemessen wurden. Die Vielfache und die Unterabtheilungen des Meters werden nach dem Decimalsysteme gebildet und durch Vorsetzung von griechischen Zahlwörtern im ersten und von lateinischen im letzteren Falle bezeichnet. So

Französisches Maass.

1 Meter			=	3,186199 Fuss preuss.
„			=	38,234388 Zoll preuss.
„			=	3 neue und 3,07844 alte Pariser Fuss.
1 Dekameter	=	10 Meter	=	31,86199 Fuss preuss.
1 Hektometer	=	100 „	=	318,6199 „ „
1 Kilometer	=	1000 „	=	3186,199 „ „
1 Myriameter	=	10000 „	=	31861,99 „ „
			=	1,327 Meile.
1 Decimeter	=	$^1/_{10}$ Meter	=	3,82349 Zoll preuss.
1 Centimeter	=	$^1/_{100}$ „	=	4,58813 Linie „
1 Millimeter	=	$^1/_{1000}$ „	=	0,4588 „ „

Als Einheit des Gewichts wird das Gewicht des Inhalts eines mit Wasser von + 4° C. gefüllten hohlen Würfels, dessen jede innere Seite 1 Centimeter hoch und breit ist, welcher also 1 C.-Centimeter fasst, angenommen, mit dem Namen Gramme (Grmm.) belegt und dessen Vielfache und Unterabtheilungen wie die des Meters gebildet und bezeichnet.

Französisches Gewicht.

1 Gramme ist	. . . . . .		=	16,4204 Gran preuss.
1 Dekagramme	=	10 Grmm.	=	164,204 „ „
1 Hektogramme	=	100 „	=	1642,04 „ „
1 Kilogramme	=	1000 „	=	16420,4 „ „
			=	2 neue preuss. Pfund.
1 Decigramme	=	$^1/_{10}$ „	=	1,642 Gran preuss.
1 Centigramme	=	$^1/_{100}$ „	=	0,1642 „ „
1 Milligramme	=	$^1/_{1000}$ „	=	0,01642 „ „

Nennt man, wie so eben angeführt, das Gewicht eines Cub.-Centimeters Wasser von + 4° Temperatur 1 Gramme, so beträgt dieses Gewicht bei allen Temperaturen unter und über + 4° weniger als 1 Gramme, nämlich bei

0°	= 0,9998918 Grmm.	8°	= 0,9999044 Grmm.
1°	= 0,9999538 „	9°	= 0,9998497 „
2°	= 0,9999717 „	10°	= 0,9997825 „
3°	= 0,9999920 „	11°	= 0,9997030 „
4°	= 1,0000000 „	12°	= 0,9996117 „
5°	= 0,9999950 „	13°	= 0,9995080 „
6°	= 0,9999772 „	14°	= 0,9993922 „
7°	= 0,9999472 „	15°	= 0,9992647 „

Die Einheit des Hohlmaasses bildet das Liter, ein hohler Würfel, dessen jede innere Seite ein Decimeter hoch und breit ist, welcher folglich 1000 Cub.-Centimeter oder 1000 Grmm. Wasser von + 4° C. fasst. Um Vielfache und Theile vom Liter zu bilden und zu bezeichnen, wird nach demselben Principe wie im Vorhergehenden verfahren, also

1 Liter	=	1000 Cub.-Centim.	=	55,9 Cub.-Zoll preuss.
1 Dekaliter	=	10 Liter, fast	=	$8^3/_4$ Quart preuss.
			=	3 Metzen.
1 Hektoliter	=	100 „ „	=	$87^1/_3$ Quart preuss.
		„	=	1,4555 Eimer „
		„	=	1,8195 Scheffel preuss.

1 Kiloliter	= 1000 Liter	fast = $873^{1}/_{3}$ Quart preuss.		
		„ = $14^{1}/_{2}$ Eimer oder $18^{1}/_{5}$ Schfl. preuss.		
1 Deciliter	= $^{1}/_{10}$ „	= 100 C.-Centim.	= 5,589 Cub.-Zoll	„
1 Centiliter	= $^{1}/_{100}$ „	= 10 „	= 0,5589 „	„
1 Milliliter	= $^{1}/_{1000}$ „	= 1 „	= 0,05589 „	„

Die Einheit des metrischen Flächenmaasses wird Are genannt und ist gleich einem Quadrat von 10 Meter Seite, umfasst also 100 □ Meter Fläche und macht den hundertsten Theil einer Hektare aus, welche 10000 □ Meter, also ein Quadrathektometer begreift und sehr nahe vier preuss. Morgen entspricht.

Neues und altes preuss. Gewicht.

Das neue preuss. Pfund (auch Zollvereinspfund genannt) soll gleich sein dem Gewichte von 500 Cub.-Centimeter Wasser von + 4° C. auf dem luftleeren Raum berechnet, also = 500 Grmm. oder $^{1}/_{2}$ Kilogrmm. Es wird eingetheilt in 30 Loth, das Loth (= $16^{2}/_{3}$ Grmm.) in 10 Quentchen, das Quentchen (fast = $1^{2}/_{3}$ Grmm. und = $27^{1}/_{3}$ Gran preuss. Med.-Gew.) in 10 Cent, der Cent (fast = $^{1}/_{6}$ Grmm. = $2^{3}/_{4}$ Gran preuss. Med.-Gewicht) in 10 Korn (ein Korn folglich etwas über $^{1}/_{4}$ Gran preuss. Med.-Gewicht).

Das alte preuss. Pfund war gleich dem Gewichte von $^{1}/_{66}$ preuss. Cubikfuss Wasser bei $18^{3}/_{4}$° C. und auf dem luftleeren Raum bezogen. Bei + 4° würde ein Cubikfuss nicht 66, sondern $66^{1}/_{10}$ solcher Pfunde wiegen. Dieses alte preussische Pfund (= 467,7113, also fast = $467^{3}/_{4}$ Grmm., somit um 32,289 Grmm. leichter als das neue) wurde eingetheilt in 32 Loth, das Loth (= fast $14^{3}/_{5}$ Grmm.) in 4 Quentchen, das Quentchen (fast = $3^{2}/_{3}$ Grmm.) in 4 Richtpfennige à 256 Richtpfennigtheile. Das preuss. Medicinal-Pfund (= $^{3}/_{4}$ vom alten bürgerlichen Pfund) ist = 350,784 Grmm., wird eingetheilt in 12 Unzen, die Unze (= 29,238 Grmm.) in 8 Drachmen, die Drachme (= $3^{2}/_{3}$ Grmm.) in 3 Scrupel, der Scrupel (= 1,2183 Grmm.) in 20 Grane, der Gran = 61 Milligrmm. — Das österr. Medicinalpfund ist = 420 Grmm.; das früher sehr verbreitete Nürnberger Medicinalpfund = $357^{2}/_{3}$ Grmm.

Fussmaass.

Die Grundlage des Längenmaasses bildet in Preussen, wie in fast allen Ländern, der **Fuss**, dessen absolute Länge ursprünglich von der Länge des menschlichen Fusses, also von einer veränderlichen Grösse abgeleitet wurde, folglich auch in verschiedenen Ländern verschieden ist. Man unterscheidet z. B. alter und neuer Pariser Fuss, preuss. (rheinländischer), österreichischer, englischer Fuss u. s. w. Um aber diese von einander abweichenden Fussmaasse unter einander vergleichen zu können, hat man dieselben durch genaue Versuche auf Theile des Meters zurückgeführt und festgestellt, dass

1 alter Pariser Fuss gleich ist . . .	0,32484 Meter oder	324,84 Millim.
1 neuer „ „ „ „ . . .	$^{1}/_{3}$ Meter oder	333,334 „
1 preuss. oder rheinländischer Fuss .	0,31385 Meter oder	313,85 „
1 österreichischer Fuss gleich ist . .	0,31611 „ „	316,11 „
1 englischer Fuss gleich ist	0,30480 „ „	304,8 „

Der preuss. Fuss wird eingetheilt in 12 Zoll, der Zoll (fast = 26 Millim.) in 12 Linien, 1 Linie ist demnach 2,18 Millim., 1 Millimeter folglich etwas weniger als $^{1}/_{2}$ Linie.

1 preuss. Cub.-Fussmaass ist ein hohler Würfel, dessen jede innere Seite einen Fuss breit und hoch ist, folglich 1728 Cub.-Zoll fasst. Das preuss. Quart (= 1,145 Liter oder 1145 Cub.-Centim.), die Grundlage des Flüssigkeitmaasses, fasst den 27. Theil eines Kubikfusses, folglich 64 Cub.-Zoll. 64 Cub.-Zoll Wasser von $18^{3}/_{4}$° C. wiegen 39 Unzen und 57 Grane (preuss. Medicinal-Gewicht). 1 preuss. Cub.-Zoll fasst somit sehr nahe $293^{1}/_{3}$ Grane Wasser von $18^{3}/_{4}$° C. Das Berliner Quart (*Mensura berolinensis*) fasst 3 Medicinal-Pfund Wasser, ist also um $^{2}/_{16}$ kleiner als das preuss. Quart.

Die Körper haben eine verschiedene Dichtigkeit.

§ 33. Vergleicht man gleich grosse Gewichtsmengen verschiedener Körper mit dem Raum, den sie einnehmen, so findet sich, dass letzterer ein sehr verschiedener ist, oder, was dasselbe ist, dass gleichgrosse Volume verschiedener Körper ungleich schwer sind, d. h. eine variabele Menge wiegender Theile (Masse) einschliessen, woraus hervorgeht, dass die irdi-

schen Körper eine ungleiche Dichtigkeit besitzen. So wiegt z. B. ein Goldwürfel fast noch einmal so viel, als ein gleich grosser Würfel aus Silber; es ist folglich das Gold fast noch einmal so dicht als das Silber. Um möglichst einfache und bestimmte Zahlenausdrücke für die so verschiedene Dichtigkeit der verschiedenen flüssigen und festen Körper zu gewinnen, vergleicht man dieselbe gewöhnlich mit der Dichtigkeit des Wassers bei einer angegebenen Temperatur, welche Dichtigkeit man mit 1 bezeichnet, und nennt die Zahlen, welche ausdrücken, um wie viel kleiner oder grösser als 1 die Dichtigkeit anderer Körper ist, wie schon erwähnt, **specifisches Gewicht**, eigentlich richtiger **relatives Gewicht**. Man findet z. B., dass bei + 4° C.

Specifisches Gewicht.

1	Cub.-Zoll	Wasser wiegt	294	Grane preuss.
1	„	alkohol. Weingeist wiegt	240	„ „
1	„	conc. Schwefelsäure „	543	„ „
1	„	Zinn wiegt	2146	„ „
1	„	Blei „	3366	„ „
1	„	Silber „	3100	„ „
1	„	Gold „	5694	„ „

Es ist folglich, das specifische Gewicht des Wassers von 4° C. Temperatur = 1 gesetzt, das specifische Gewicht

des Weingeistes $= \frac{240}{294} = 0{,}816$

der Schwefelsäure $= \frac{543}{294} = 1{,}846$

des Zinns $= \frac{2146}{294} = 7{,}3$

des Bleies $= \frac{3366}{294} = 11{,}45$

des Silbers $= \frac{3100}{294} = 10{,}54$

des Goldes $= \frac{5694}{294} = 19{,}40$

Die Kenntniss des specifischen Gewichts der Körper ist für die Erkennung und Beurtheilung derselben bezüglich ihrer Reinheit und relativen Werthes sehr wichtig, daher auch das dahin führende Experiment von dem Chemiker sehr häufig zu solchen Zwecken vorgenommen wird. Gold z. B., dessen specifisches Gewicht man erheblich geringer als 19,4 gefunden, kann kein reines Gold sein, ebenso Zinn, dessen specifisches Gewicht erheblich mehr als 7,3 beträgt. Vielmehr ist es höchst wahrscheinlich, dass das erstere mit Silber oder Kupfer, das letztere mit Blei versetzt sei. Viele flüssige chemische Handelsartikel bestehen nicht aus dem allein, was der Name andeutet, sondern sie sind Auflösungen oder Mischungen aus diesem letzteren in oder mit Wasser. Das Wirksame in diesen Flüssigkeiten ist nun entweder bei gleichem Volum schwerer als Wasser (wie z. B. bei den Mineralsäuren, den alkalischen Laugen), oder es ist leichter (wie z. B. bei den destillirten geistigen Flüssigkeiten, beim Salmiakgeist u. a.). Je schwerer daher die Flüssigkeiten, desto reicher sind die ersteren und desto ärmer die letzteren an wirksamer Substanz, und in demselben Verhältnisse ist ihr pecuniärer Werth ein grösserer oder geringerer. Man findet allgemein, wie aus den obigen Beispielen hervorgeht, das secifische Gewicht eines Körpers, wenn man sein absolutes Gewicht durch das Gewicht eines gleich grossen Volums Wasser dividirt. Bei Flüssigkeiten unterliegt die Ausführung des Versuches keiner Schwierigkeit. Man bedient sich gewöhnlich kleiner Gläschen, die die beistehende Gestalt (Fig. 33) haben und durch einen unten spitz zulaufenden, durchbohrten eingeriebenen Glasstöpsel sich verschliessen lassen. Sie werden **Pyknometer**, Dichtigkeitsmesser, genannt. Die Capacität der Gläschen für reines Wasser von bestimmter Temperatur (10°, 15°, 17,5° oder 18¾° C.) wird ein für allemal festgestellt. Will man nun das specifische Gewicht irgend einer Flüssigkeit bestimmen, so füllt man in einem Raume, dessen Temperatur der festgestellten entspricht, das Gläschen genau voll mit der Flüssigkeit, wobei man das längere Anfassen des Gläschens mit der warmen Hand möglichst zu vermeiden sucht, und

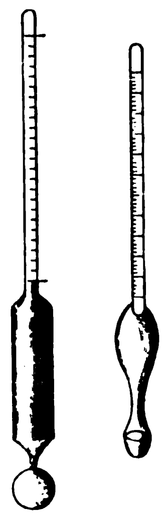
Ermittelung des specifischen Gewichts mittelst des Pyknometers.

Fig. 33.



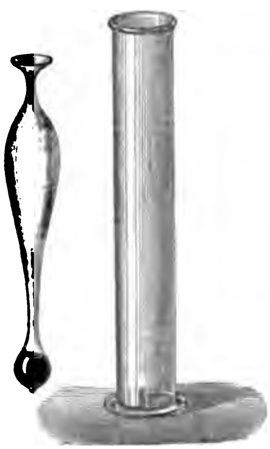
bestimmt dann auf einer Tarirwaage das Gewicht der Flüssigkeit. Die Data zur Besimmung des specifischen Gewichts der fraglichen Flüssigkeit (absolutes Gewicht derselben und eines gleich grossen Volums Wasser) sind nun bekannt. Angenommen, es fasse das Gläschen 15,55 Grmm. oder 1555 Centigrmm. Wasser, von einer käuflichen Salpetersäure aber 22,25 Grmm. oder 2225 Centigrmm., so ergiebt sich für das specif. Gewicht der fraglichen Säure $\frac{2225}{1555} = 1{,}43$. Von einem Weingeiste fasse dasselbe Gläschen 1360 Centigrmm., so ist das specif. Gewicht dieses Weingeistes $= \frac{1360}{1555} = 0{,}874$. Da nun sowohl für Salpetersäure als für Weingeist auf genaue Versuche gegründete Tabellen vorhanden sind, welche den, bestimmten specifischen Gewichten entsprechenden, Gehalt der ersteren an wirklicher Säure, des letzteren an wirklichem Weingeiste angeben, so ist es nun leicht, durch Nachschlagen dieser Tabellen den Gehalt der geprüften Flüssigkeiten an wirksamen Bestandtheilen kennen zu lernen. — Obwohl diese Methode für alle tropfbaren Flüssigkeiten gleich gut anwendbar ist, so sind doch im gewöhnlichen Leben mehrere Abänderungen derselben in Gebrauch, bei denen man von der Waage Umgang nimmt. Eine der am häufigsten angewandten derartigen Methoden ist die mittelst der sogenannten Aräometer (wörtlich: Dünnheitsmesser) oder Senkwaagen (Fig. 34), welche entweder für alle oder nur für besondere Flüssigkeiten (Alkoholometer, Saccharometer u. s. w.) eingerichtet sind und deren Construction auf den Erfahrungssatz sich gründet, dass ein in einer Flüssigkeit schwimmender Körper in diese um desto tiefer einsinkt, je geringer, um desto weniger tief, je grösser deren Dichtigkeit ist. — Damit bei Aräometern, welche das specifische Gewicht unmittelbar angeben, die Spindeln nicht eine unbequeme Länge erhalten, hat man in einem sogenannten Aräometerbestecke deren gewöhnlich zwei oder auch drei, nämlich eine für Flüssigkeiten, welche leichter, und eine oder zwei für Flüssigkeiten, welche schwerer sind als Wasser. — Verschieden von diesem so eben besprochenen Aräometer mit wechselnder Tiefe der Einsenkung oder sogenannten Scalenaräometer (weil die der Tiefe der Einsenkung entsprechenden specif. Gewichte auf einer innerhalb der Spindelröhre befindlichen Papierscala verzeichnet sind) ist das Aräometer mit constanter Tiefe der Einsenkung, gewöhnlich Gewichts-Aräometer oder auch Fahrenheit'sche Senkwaage genannt (Fig. 35). Die Spindel an diesem Instrumente besteht in einem hohlen Glaskörper, welcher unten mit einer passenden Menge Quecksilber beschwert ist, so dass er stets aufrecht schwimmt, und oben einen dünnen Hals mit einer Marke, den constanten Punkt der Einsenkung bezeichnend, und einen zur Aufnahme des Gewichts bestimmten Teller hat. Das Gewicht der Spindel (700 Gewichtsth.) ist bekannt und ebenso auch, wie viel Gewicht (300 Gewichtsth.) auf den Teller gelegt werden muss, damit sie in reinem Wasser von bestimmter Temperatur schwimmend bis zur Marke einsinke. Beide Gewichte zusammengenommen betragen also 1000 Gewichtsth. Es werde nun die Spindel anstatt in Wasser in eine andere Flüssigkeit gesenkt. Ist diese letztere specifisch leichter als Wasser, so wird man weniger, ist sie schwerer, mehr Gewicht auflegen müssen, damit die Spindel bis zur Marke eintauche. Das aufgelegte Gewicht zum Gewicht der Spindel (700) addirt, giebt somit unmittelbar das specifische Gewicht der fraglichen Flüssigkeit zu erkennen. Gewöhnlich werden auch hier

Fig. 34.



Ermittelung des specif. Gewichts durch das Aräometer.

Fig. 35.



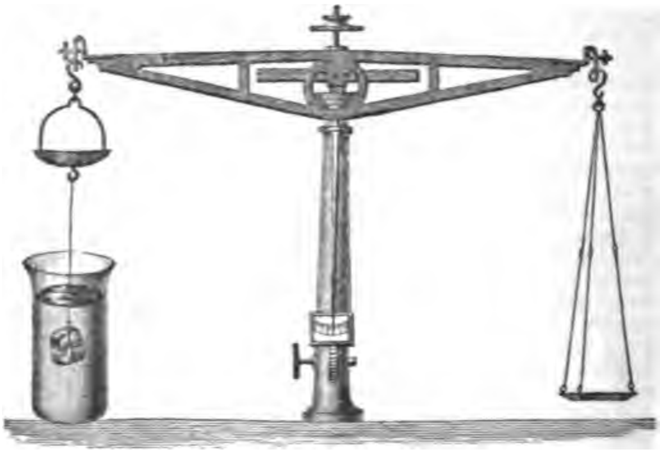
Fahrenheit'sche Senkwage.

zwei Spindeln benutzt, die eine für Flüssigkeiten, welche leichter oder wenig schwerer (1,20), die andere für Flüssigkeiten, welche bis zweimal schwerer sind als Wasser.

Behufs der Ermittelung des specifischen Gewichts fester Körper muss man natürlicher Weise ein anderes Verfahren befolgen. Sie geschieht im Principe noch heute nach einer Methode, deren Entdeckung dem Archimedes, dem berühmtesten Mathematiker des Alterthums, gestorben zu Syrakus im Jahre 212 vor unserer Zeitrechnung, zugeschrieben wird, und auf dem nach diesem Gelehrten benannten Erfahrungssatze sich gründet, dass ein Körper innerhalb einer Flüssigkeit gewogen um so viel weniger als ausserhalb wiegt, als das Gewicht der aus der Stelle verdrängten Flüssigkeit beträgt. Es wiege also 1 Cub.-Zoll Gold ausserhalb des Wassers, wie oben angegeben, 5694 Grane, so beträgt dessen Gewicht innerhalb Wasser um das Gewicht eines Cub.-Zolls Wassers, also um 294 Grane weniger; es ist folglich das specif. Gewicht des Goldes $= \frac{5694}{294} = 19{,}4$. — Behufs der Ausführung des Versuches hängt man an das Häkchen der kurzen Schaale einer sogenannten hydrostatischen Waage, worin sich jede gute Tarir-Waage leicht umwandeln lässt, den fraglichen Körper mittelst eines Pferdehaares oder eines feinen Golddrathes (Fig. 36) an, bestimmt

Ermittelung des specif. Gewichts fester Körper.

Fig. 36.



zuerst durch Auflegen von Gewichten auf die andere Waagschale das absolute Gewicht (g) des Körpers, lässt in Wasser von zuvor ermittelter Temperatur untertauchen und stellt durch Auflegen von Gewichten auf die kurze Schaale das Gleichgewicht wieder her. Das Gewicht a, welches hierzu erforderlich gewesen, ist das Gewicht eines dem Volum des Körpers gleich grossen Volums Wasser, und ersteres durch letzteres getheilt giebt das gesuchte specif. Gewicht (s) des Körpers, folglich $\frac{g}{a} = s$. Zur Reduction des gefundenen specif. Gewichts auf das des Wassers im Punkte der grössten Dichtigkeit, also von + 4° C. Temperatur, kann die S. 42 mitgetheilte kleine Tabelle benutzt werden. Dieselbe Methode lässt sich auch zur Ermittelung des specif. Gewichts von tropfbaren Flüssigkeiten anwenden. Man benutzt zu diesem Zwecke einen durchbohrten massiven Glaskörper oder ein durch Quecksilber beschwertes und zugeschmolzenes kugelförmiges oder cylindrisches Glasgefäss, welches mit einem Oehre versehen ist und mittelst eines feinen Golddrathes an das Häkchen der kurzen Schaale der hydrostatischen Waage sich aufhängen lässt. Bei Anstellung des Versuches werden zunächst, nachdem der Glaskörper an die kurze Schaale angehängt worden, beide Arme des Waagebalkens durch Auflegen von Gewichten in's Gleichgewicht gebracht, darauf wird der Gewichtsverlust, welchen der Glaskörper beim Wägen im Wasser, und sodann der Gewichtsverlust, welchen

e beim Wägen in der fraglichen Flüssigkeit erleidet, ermittelt. Indem man letzteren durch den ersteren theilt, erhält man als Quotienten das gesuchte Gewicht.

. Der Glaskörper habe z. B. beim Wägen innerhalb Wasser einen Gewichtsverlust von 4,171 Grmm., beim Wägen innerhalb Terpentinöl von 3,67 Grmm. erlitten, so ist das Gewicht des Terpentinöls $= \frac{3,67}{4,171} = 0,880$. — Wie bei in Wasser löslichen Körpern,

. Derselbe Glaskörper erleide beim Wägen innerhalb Chloroform einen Gewichtsverlust = 6,188 Grmm., so ist das specif. Gewicht dieses Chloroforms $= \frac{6,188}{4,171} = 1,483$.

(Zum Zwecke genauer Bestimmungen ist es gut, den Gewichtsverlust des askörpers in Wasser für die verschiedenen Temperaturen innerhalb etwa 8° und + 20° zu kennen, da derselbe bei verschiedenen Temperaturen ein was verschiedener ist, wegen der ungleichen Ausdehnung, welche das Wasr und das Glas durch die Wärme erleiden.)

t der Körper, dessen specif. Gewicht bestimmt werden soll, in Wasser lös-. B. Alaun, so wird anstatt Wasser eine andere Flüssigkeit, worin der bede Körper sich nicht löst und deren specif. Gewicht vorher genau ermittelt n ist, z. B. Weingeist, Terpentinöl, angewandt und der berechnete Quotient dem specif. Gewicht der benutzten Flüssigkeit s' multiplicirt. Es wiege z. B. aunkrystall in der Luft 9,74 Grmm., in Terpentinöl, dessen specif. Gewicht n = 0,880 gefunden habe, betrage der Gewichts-Verlust 5 Grmm., so ist $\frac{9,74}{5} = 1,947$, folglich $1,947 \times 0,880 = 1,713$. Für feinkörnige oder pulmige Körper, wo die Aufhängungsmethode nicht ausführbar ist, wendet in Glasfläschchen mit etwas weiter Mündung und gut passendem durchbohrlasstöpsel an, von dem man ein für allemal ermittelt hat, wie viel Wasser i einer bestimmten Temperatur fasst. Man tarirt das Gläschen auf einer e, schüttet dann eine beliebige Menge von dem fraglichen Körper hinein, bet genau dessen Gewicht, füllt hierauf das Gläschen genau mit Wasser voll, estimmt, wieviel davon nun zu solchem Zwecke nothwendig gewesen. Was das Gläschen an Wasser weniger fasst als ursprünglich, entspricht dem Geeines dem Volum des Körpers gleich grossen Volums Wasser. Bei Pulvern überhaupt porösen Körpern kann dadurch ein erheblicher Irrthum entstehen, diese sehr hartnäckig Luft in den Poren zurückhalten. In solchem Falle ist thwendig, das Gläschen mit dem Pulver und dem Wasser vor dem Wägen die Glocke der Luftpumpe zu bringen, wo dann beim Evacuiren die Luft en Poren entweicht. — und bei pulverigen zu verfahren.

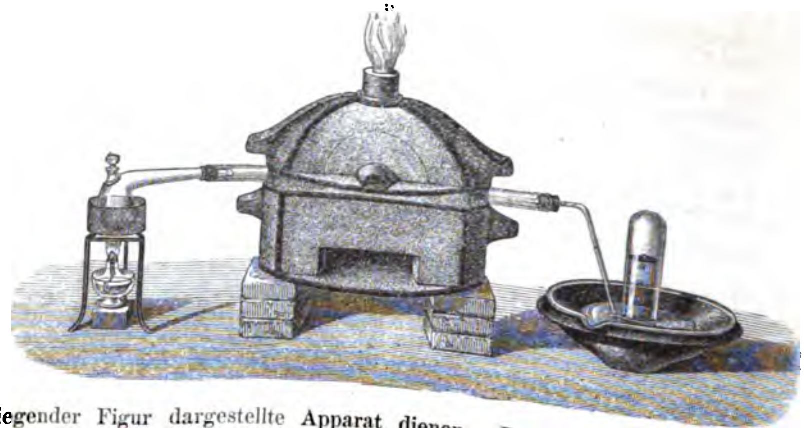
st ein starrer Körper leichter als Wasser, z. B. Stearin, so kann man sich alls der oben beschriebenen Gläschen bedienen, welche man, nachdem sie Vasser gefüllt, mit der Oeffnung nach unten unter Wasser öffnet, darauf das gene Stückchen von dem starren Körper hineinbringt, es noch unter Wasser hliesst, dann gut abtrocknet und nun wägt.

Chemische Verhältnisse des Wassers.

§ 34. Das Wasser ist ein chemisch zusammengensetzter Körper, wie Lavoisier zuerst unzweifelhaft auf analytischem (mittelst glühenden s) und synthetischem Wege (durch Verbrennen von Wasserstoffgas, 24. Juni 1783) nachgewiesen worden. Die wägbare Grundlage des ers ist Wasserstoffoxyd, zusammengesetzt dem Gewichte nach aus 1 ichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, und wird durch Zeichen HO (vergl. § 47) ausgedrückt. — Zusammensetzung des Wassers.

Zur Ausführung des Versuches um, nach Lavoisier's Vorgang, auf analyem Wege das Zusammengesetztsein des Wassers nachzuweisen, kann der in

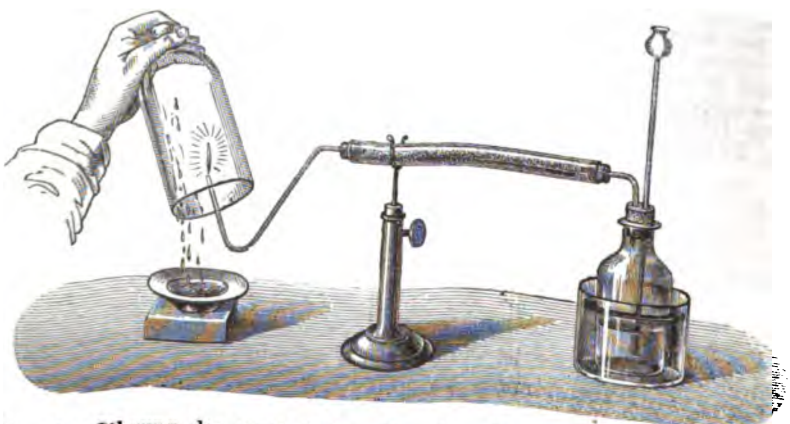
Fig. 37.



ung
s
sers
ch
ndes
en.

vorliegender Figur dargestellte Apparat dienen. Die kleine tubulirte Retorte, welche etwas reines Wasser enthält, ist mit einem Porcellanrohre verbunden, das mit Eisendrehspähnen oder einem Drathbündel lose gefüllt ist. Das Rohr und dessen Inhalt werden bis zum Glühen erhitzt, darauf das Wasser in der Retorte zum Sieden gebracht, so dass der hierbei entstehende Wasserdampf über und durch das glühende Eisen strömen muss. Das aus dem Rohre am andern, mit einem Gasausführungsrohre verbundenen Ende austretende Gas wird, nachdem die Entwickelung eine kurze Weile gedauert, unterhalb eines mit Wasser gefüllten Gefässes geleitet, wodurch das Wasser herausgetrieben und das Gefäss mit dem aus der Zersetzung des Wassers hervorgegangenen Wasserstoffgase gefüllt wird. Nachdem eine hinreichende Menge Gas in dieser Weise gewonnen worden, wird der Tubus der Retorte geöffnet und das Ganze erkalten gelassen. In dem Porcellanrohre findet sich das Eisen oberflächlich mehr oder weniger oxydirt vor.

Fig. 38.



Zerlegung des Wassers durch Zink und Säure.

Zur Ausführung des synthetischen Beweises dient der zweite Apparat. In die Gasentbindungsflasche werden Abschnitzel von Zinkblech gegeben, darauf wird die Flasche zur Hälfte mit Schwefelsäure, welche mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt ist, gefüllt, in ein kaltes Wasser enthaltendes Gefäss gestellt, um die Einwirkung zu mässigen, und das Gasausführungsrohr zunächst mit einem weiten, mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium lose gefüllten, Austrocknungsrohre verbunden, in dessen äusseres Ende eine engere, im rechten Winkel

gene und in eine feine Oeffnung endigende Röhre eingelassen
entwickelung einige Minuten angedauert hat, somit die atmo-
dem Apparate ausgetrieben ist, zündet man das ausströmende
ine tubulirte Glasglocke schwach geneigt über der Flamme.
rennung entstandene Wasser schlägt sich an den Wandungen
nd tröpfelt ab. In dem Gasentwickelungsgefässe ist nach be-
chwefelsaures Zinkoxyd in Auflösung enthalten.

anischen Strom kann Wasser leicht in der Art zerlegt werden,
omponenten gasförmig frei auftreten, und auch beide abgeson-
essröhren aufgesammelt werden. — Wenn dieser letztere Ver-
ng eines passenden electrolytischen Apparates mit der erfor-
sgeführt wird, so beträgt das abgeschiedene Wasserstoffgas
erade das Doppelte vom Sauerstoffgas. Nun wiegt aber Was-
em Volum 16 mal weniger als Sauerstoffgas. Wird daher das
ns Sauerstoffgases durch 1 ausgedrückt, so ist das Gewicht
toffgas = $^2/_{16}$ oder $^1/_8$, wodurch die obige Angabe bezüglich
sammensetzung des Wassers bestätigt wird.

Electrolyse des Wassers.

Fig. 39.



bene Figur stellt einen derartigen electrolytischen Apparat dar. Die
rden von, eine verhältnissmässig grosse Oberfläche darbietenden,
gebildet, sie sind durch eine poröse Thonzelle von einander getrennt
reren Bunsen'schen Elementen verbunden. Das Wasser in der Zer-
es leitend zu machen, mit etwas reiner Schwefelsäure angesäuert. Am
asserstoffgas, am positiven Sauerstoffgas auf, beide können einige Zeit,
rische Luft ausgetrieben, abgesondert in den mit Wasser gefüllten gra-
sammelt und, sobald diese gefüllt sind, an dem verschiedenen Verhal-
eines brennenden Spahns rücksichtlich ihrer verschiedenen Wesenheit
len die Gase nicht getrennt, sondern gemeinsam in einem einzigen Cy-
findet bei Annäherung eines flammenden Körpers eine plötzliche ex-
tatt, daher auch der Versuch nur mit einer geringen Menge des Gas-
utzung eines Cylinders von starkem Glase ausgeführt werden darf.

Fig. 40.

Synthese des Wassers.



Synthese des Wassers.

Dieselbe Bestätigung kann aber auch durch ein sehr leicht auszuführen Experiment auf chemisch-synthetischem Wege gewonnen werden. Man legt schnitzel von arsenfreiem Zinkblech in die Gasentbindungsflasche (Fig. 40 S. verbindet diese zunächst mit einer Zwischenflasche, worin mit reiner concentrir Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke enthalten sind, um alle Feuchtigkeit des ses zurückzuhalten, und dann mit der in der Mitte ausgeweiteten Röhre, de Ausweitung zur Hälfte mit wohl ausgetrocknetem Kupferoxyde gefüllt ist, endlich mit einem, Chlorcalciumstücke enthaltenden Austrocknungsrohre, welc in eine offene enge Röhre ausgeht. Nachdem Alles gut vorgerichtet, giesst m durch die Trichterröhre verdünnte reine Schwefelsäure in die das Zink enthalten Flasche, welche man vorsichtshalber noch mit kaltem Wasser umgeben ka (vergl. Fig. 40 S. 49), worauf sehr bald die Entwickelung von Wasserstoffgas ginnt. Sobald diese einige Minuten angedauert hat und somit die atmosphäris Luft ausgetrieben ist, erhitzt man das Rohr mit dem Kupferoxyde bis zum schw chen Glühen. Unter diesen Verhältnissen wird das Kupferoxyd durch das darüb strömende Wasserstoffgas entsauerstofft und Wasser erzeugt, welches sich in d Chlorcalciumapparate niederschlägt und von dem Chlorcalcium fixirt wird, währe dass überschüssige Wasserstoffgas durch die offene Röhre entweicht.

Hat man nun die Röhre mit dem Kupferoxyde, ebenso auch das Chlorcalciu rohr vor dem Beginnen des Versuchs gewogen, und wägt nach Beendigung w der, so zeigt der Gewichtsverlust, welchen die erstere erfahren, die Menge d weggenommenen Sauerstoffs, und die Gewichtszunahme des letzteren die Men des erzeugten Wassers an. Erstere, von letzterer abgezogen, giebt den Wass stoff an.

Das Wasser geht chemische Verbindungen

Das Wasser ist vollkommen neutral, geht aber nichts desto wenig mannigfaltige chemische Verbindungen mit anderen Körpern ein. M nennt diese wasserhaltigen chemischen Zusammensetzungen, wenn dadur für dieselben keine bestimmte Gestalt bedingt wird, **Hydrate**, und unte scheidet deren drei verschiedene Arten, nämlich:

Hydrate, worin das Wasser die Stelle einer Säure vertritt, wie z. im Kali-, Natron- und Kalkhydrate (KO HO, NaO HO, CaO HO);

Hydrate, worin das Wasser die Stelle einer Base einnimmt, wie z. in den meisten Säuren in ihren concentrirten Formen ($HO\,SO^3$, HO N u. s. w.), ohne jedoch in dem einen wie in dem andern Falle die neutr lisirende Wirksamkeit einer Säure oder einer Base auszuüben; endlich

Hydrate, worin das Wasser die Stelle eines Salzes vertritt u durch ein solches vertreten werden kann, wie in dem gewöhnlichen Bitte salz ($MgO\,SO^3$, HO 6Aq.), dem Zink- und Eisenvitriol.

Auf diese verschiedene Rolle des Wassers in den chemischen Zusa mensetzungen beziehen sich die Ausdrücke: **saures**, **basisches** u **salinisches Wasser**, und die verschiedene Stellung, welche das Z chen des Wassers in den die chemische Constitution ausdrückenden stöchi metrischen Formeln einnimmt.

in mannichfachen Verhältnissen ein.

Das Eingehen von Wasser in eine chemische Verbindung als Hydr wasser ist stets, wie jedes Vorsichgehen chemischer Verbindung, v Wärmeentwickelung begleitet. Das Löschen des Kalkes ist z. B. ei solche Hydratation, daher auch die dabei sich kundgebende Erwärmun Manche Säuren und Basen sind einer Hydratation in mehrfachen Verhä nissen fähig, so z. B. die Schwefelsäure, von der ein erstes, zweites u drittes Hydrat unterschieden werden. Daher die Ausdrücke: **einfach doppelt-** und **dreifach-gewässert**. Manche Hydrate sind dur

Wärme zersetzbar, wie z. B. das Kalkhydrat, andere nicht, sondern nur durch Zuführung einer wirklichen Säure oder Base, wie z. B. Kali- und Natronhydrat, Salpetersäure- und Schwefelsäurehydrat. In den Fällen, wo das erstere der Fall, ist die erforderliche Temperatur mehrentheils mehr oder weniger höher als der Siedpunkt des reinen Wassers. Die Entwässerung durch Wärme kann bei manchen Hydraten sogar beim Erwärmen innerhalb Wasser vor sich gehen, so z. B. beim Kupferoxydhydrat (Bremerblau). Verhalten der Hydrate in der Wärme.

Die Fähigkeit des Wassers, gegen Säuren wie eine Basis sich zu verhalten, bedingt die Existenz vieler dieser ersteren im nicht neutralisirten Zustande, so z. B. der Salpetersäure und der Kleesäure. Sie zerfallen bei der Entziehung des Hydratwassers entweder in verschiedene neue Producte, aus denen die ursprüngliche Säure sich nicht unverkürzt wieder regeneriren lässt — es zerfällt z. B. die Salpetersäure in Sauerstoff und Untersalpetersäure, die Kleesäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas —, oder sie werden in sogenannte Anhydride verwandelt, welche nicht sauer sind und nur nach Wiederaufnahme des verlorenen Hydratwassers ihre früheren sauren Eigenschaften wiedererlangen, z. B. Phosphorsäure, Weinsäure, Milchsäure.

§ 35. Verschieden vom hydratischen Wasser ist das Krystallisationswasser, d. h. diejenige Wassermenge, welche in die Zusammensetzung einer Säure, einer Base oder eines Salzes eingeht, wenn diese aus dem wässerig-flüssigen Zustande, also aus wässeriger Lösung, in den regelmässig begrenzten starren Zustand übergehen, oder, mit anderen Worten, krystallisiren, und von dieser selbständigen regelmässigen Gestaltung unzertrennlich ist. Krystallisationswasser.

Die Wassermenge, welche eine Substanz beim Krystallisiren aufnimmt, kann für verschiedene Substanzen eine verschiedene sein, kann also nicht von vornherein bestimmt, sondern muss für jede Substanz durch besondere Versuche ermittelt werden. Sie kann aber auch für eine und dieselbe Substanz verschieden ausfallen, wenn die äusseren Verhältnisse, besonders in Bezug auf Temperatur, unter denen die Krystallisation vor sich geht, sich ändern. Jedenfalls ist dann die Krystallform aber auch eine andere, und es bedingt somit ein bestimmter Gehalt an Krystallwasser auch eine bestimmte Form. So krystallisirt das schwefelsaure Natron aus einer heiss gesättigten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in schiefen rhombischen Säulen mit 56 % Krystallwasser; diese lösen sich in der Wärme in der Hälfte ihres Gewichts Wasser auf und aus der Lösung krystallisiren, wenn diese in einem bedeckten Gefässe bei einer Temperatur zwischen + 7° und + 12° C. hingestellt wird, doppelt-vierseitige Pyramiden mit 50 % Krystallwasser heraus. Lässt man dagegen die Lösung bei + 33° C. krystallisiren, so entstehen rhombische Octaëder, welche wasserfrei sind. Es bedingt also, wie aus diesem so eben angeführten Beispiele hervorgeht, eine regelmässige Gestaltung bei einem aus einer wässerigen Flüssigkeit hervorgegangenen festen Körper nicht immer einen Gehalt an Krystallwasser, vielmehr giebt es sehr viele krystallisationsfähige Körper, die beim Auskrystallisiren aus der wässerigen Lösung auch unter den gewöhnlichen Verhältnissen kein Krystallwasser aufnehmen, so z. B. Kochsalz, Salpeter, schwefelsaures Kali. Ein und derselbe Körper kann eine verschiedene Menge Krystallwasser aufnehmen.

Krystallisationswasserhaltige Körper können ohne Ausnahme durch Erwärmung innerhalb einer mit Feuchtigkeit nicht gesättigten Luft entwässert werden, und zwar übersteigt die hierzu erforderliche Temperatur

sehr selten den Siedepunkt des Wassers und ist sehr häufig viel niedriger. Man nennt die Erscheinung dann verwittern oder fatisciren.

Die Aufnahme von Krystallwasser ist von Wärmeentwickelung begleitet.

Die Aufnahme von Krystallwasser seitens eines durch Erhitzen oder Verwittern entwässerten Körpers ist, wie die Hydratation, stets von Wärmeentwickelung begleitet. Uebergiesst man z. B. in einer Schaale wasserleeres Chlorcalcium mit etwas mehr als seinem gleichen Gewichte Wasser, so findet eine sehr starke Erwärmung statt, und die Lösung verwandelt sich fast vollständig in ein festes Aggregat von krystallinischem Chlorcalcium mit fast 50 % Krystallwasser. Uebergiesst man in einem dünnwandigen Becherglase 6 Loth staubiges krystallwasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd mit reichlich 2 Loth Wasser unter Umrühren mit einem Holzstabe, so verwandelt sich das weisse Pulver sogleich unter sehr starker Erwärmung in eine hellblaue Masse von gewässertem krystallinischem schwefelsaurem Kupferoxyd.

Das Wasser als Lösungsmittel.

§ 36. Eine wesentliche Verschiedenheit von dem eben beschriebenen Verhalten bietet sich dar, wenn das Wasser auf irgend einen Körper nur als Auflösungsmittel wirkt, d. h. ohne irgend eine chemische Verbindung mit demselben einzugehen, demselben nur den eigenen flüssigen Zustand verleiht, mit anderen Worten, ihn auflöst. Solcher Vorgang ist in der Wirklichkeit niemals von Erwärmung, sondern umgekehrt von Erkaltung, also Wärmebindung begleitet. Nur scheinbar trifft dies nicht zu, wenn Salze, welche im krystallisirten Zustande viel Krystallwasser enthalten, im entwässerten Zustande zur Auflösung verwandt werden (z. B. Glaubersalz). Bei der ersten Berührung des entwässerten Salzes mit dem Wasser nämlich nimmt das erstere zunächst das ihm zukommende Krystallwasser auf, es wird also Wasser chemisch gebunden und es findet folglich Entwickelung von Wärme statt, deren Menge mehr beträgt, als nöthig ist, um den sich auflösenden Theil des Salzes aus dem starren in den flüssigen Zustand überzuführen. Dieser Ueberschuss wird durch das Gefühl wahrgenommen. Hatte man dagegen das Salz krystallisirt angewandt, so wird sowohl das starre Salz, als auch dessen starres Krystallwasser flüssig, folglich Wärme verschluckt, und, wie man gewöhnlich sagt, Kälte erzeugt. Es ist dies bei Anwendung sogenannter erkaltender Umschläge sehr zu berücksichtigen, da sonst leicht bei Anwendung scheinbar eines und desselben Mittels ganz entgegengesetzte Wirkungen hervorgerufen werden können. 3 Theile krystallisirtes Glaubersalz geben mit 10 Theilen Wasser eine Abkühlung um 6,7° C.; 3 Theile entwässertes Glaubersalz dagegen eine Erwärmung von 2,2°.

Das Lösen ist von Abkühlung begleitet.

Die Grösse der Abkühlung ist bei verschiedenen Körpern verschieden.

Die Grösse der Abkühlung beim einfachen Auflösen der Körper in reinem oder anderem Wasser ist übrigens für verschiedene Körper, auch wenn sie in chemischer Beziehung einander sehr nahe stehen, sehr verschieden und von vorn herein nicht bestimmbar. So ruft ein Theil Chlornatrium (Kochsalz) beim Vermischen mit 4 Theilen Wasser, während es sich löst, eine Temperaturerniedrigung um nur 1,9° C. hervor, während Chlorkalium unter denselben Verhältnissen ein Sinken der Temperatur um 11,4° C. veranlasst (Benutzung dieser Thatsachen zur Prüfung des Kochsalzes auf einen Gehalt von Chlorkalium). 1 Theil salpetersaures Ammoniumoxyd (flammender Salpeter) mit gleichviel Wasser übergossen, löst sich auf, und es findet dabei eine Temperaturerniedrigung von + 10 bis auf — 15 ½ ° statt, ebenso 5 Theile Salpeter, 5 Theile Salmiak und 16 Theile Wasser. Setzt man zu letzterem Gemenge noch 8 Theile Glaubersalz zu, so sinkt die Temperatur bis auf — 20°. Nimmt man anstatt Wasser gestossenes Eis oder

man Mutterlauge. Durch Verdunsten und abermaliges Erkaltenlassen gewinnt man von Neuem Krystalle. War das chlorsaure Kali mit einer andern Substanz (z. B. Chlorkalium) verunreinigt gewesen, welche wegen ihrer geringen Menge oder grösseren Löslichkeit in der erkalteten Flüssigkeit noch vollständig gelöst bleiben kann, so ist sie in der Mutterlauge enthalten, während die entstandenen Krystalle nur so viel davon zurückhalten, als der Menge der Mutterlauge entspricht, von der sie durchdrungen sind. Es ist daher das Auflösen in siedendem Wasser und Abkühlenlassen behufs der Abscheidung eines Theils der aufgelösten Substanz eine sehr häufig angewandte Operation, um gewisse Substanzen, welche durch geringe Mengen anderer verunreinigt sind, zu reinigen. Man nennt solche Reinigungsweise Umkrystallisiren oder Reinigung durch Umkrystallisation. Hat ein Salz Neigung, grosse Krystalle zu bilden, wie z. B. Alaun, Salpeter, Soda, so muss bei der eben erwähnten Reinigungsmethode dem dadurch entgegengewirkt werden, dass man die Krystallisation nicht langsam und ruhig, sondern rasch und unter Bewegen der Flüssigkeit vor sich gehen lässt, gegenfalls würden grosse Krystalle entstehen, welche im Innern Mutterlauge eingeschlossen zurückhalten und dadurch die Reinigung sehr erschweren. So aber entsteht ein Krystallmehl, welches durch Verdrängung oder sogenanntes Decken sich leicht von aller unreinen Mutterlauge befreien lässt. Man schüttet das Krystallmehl in ein conisches Gefäss (Fig. 41) von Glas, gebranntem Thon oder Holz, je nach der Menge und der Art des Salzes, dessen untere Oeffnung mittelst Baumwolle oder auf sonst irgend eine andere Weise lose verschlossen wird, bedeckt es mit einer kreisrunden Scheibe von weissem Fliesspapier, deren Rand nach oben etwas umgeschlagen ist, und giesst dann langsam etwas reines kaltes Wasser oder eine kalt gesättigte Lösung desselben, aber reinen Salzes auf. Das Wasser oder die Lösung sickert langsam durch das Papier und drängt die Mutterlauge aus dem Krystallmehl aus.

Reinigung durch Decken oder Verdrängung.

Fig. 41.



Anstatt Wasser benutzt man wohl zuweilen Weingeist als verdrängende Flüssigkeit, wenn das zu reinigende Salz darin unlöslich, das zu verdrängende aber löslich ist, wie z. B. um salpetersauren Strontian von anhängendem salpetersauren Kalk zu befreien.

Wodurch die Reinigung durch Krystallisation erschwert oder begünstigt wird.

Die Scheidung verschiedener Salze durch Krystallisation wird ausserdem noch besonders begünstigt durch das vielen Salzen inwohnende Bestreben, bei ihrer Ausscheidung aus einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel sich eigenthümlich und verschiedenartig zu gestalten und sich so von andern zu sondern, denen dieselbe Gestaltungsweise nicht zukommt, so z. B. Kalisalpeter, welcher vorherrschend in Prismen (säulenförmigen Krystallen), und Natronsalpeter, welcher vorherrschend in Rhomboëdern (geschobenen Würfeln) krystallisirt. Isomorphe Substanzen, d. h. Substanzen von gleicher Krystallform und gleicher stöchiometrischer Constitution, lassen sich aber durch Krystallisation nicht scheiden, so Ammoniak- und Kali-Alaun, wenn sie nicht etwa eine bedeutend verschiedene Löslichkeit besitzen, wie z. B. Kali- und Natron-Alaun; endlich sind gewisse Salze auch bei ungleicher Krystallform und ungleichem Lösungsvermögen durch Krystallisation nicht scheidbar, weil sie zu Doppelsalzen mit neuen Eigen-

schaften sich vereinigen, wie z. B. schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Kali, weinsaures Kali und weinsaures Natron.

Uebersättigt wird eine Lösung genannt, welche eine grössere Menge Salz aufgelöst enthält, als der Temperatur derselben entspricht. Solche abnorme Erscheinung bieten z. B. das unterschwefeligsaure, schwefelsaure und essigsaure Natron und ebenso das Chlorcalcium dar. Sie ist dem Nichtgefrieren des Wassers beim Erkalten unterhalb des Gefrierpunktes analog, also eine sogenannte Ueberschmelzung (S. 24). Sehr geringfügige Ursachen rufen in solchen Lösungen plötzlich eine Krystallisation hervor und zwar, wie leicht erklärlich, unter starker Erwärmung.

§ 38. Zwei verschiedene Salze oder überhaupt zwei verschiedene zusammengesetzte Körper, in wässeriger Lösung zusammengebracht, zersetzen sich nicht selten gegenseitig in Folge eines wechselseitigen Austausches der Bestandtheile (doppelte Wahlanziehung, reciproke Verwandtschaft), und zwar findet eine derartige Zerlegung immer statt, wenn das eine der resultirenden Producte unlöslich oder auch nur weniger löslich ist, als beide einzelne zusammengebrachte Verbindungen. Wechselzersetzung der Salze.

Chlorbaryum und kohlensaures Natron, Chlorbaryum und salpetersaures Natron, chlorsaures Kali und saures weinsaures Natron, Jodkalium und Quecksilberchlorid, salpetersaures Bleioxyd und chromsaures Kali.

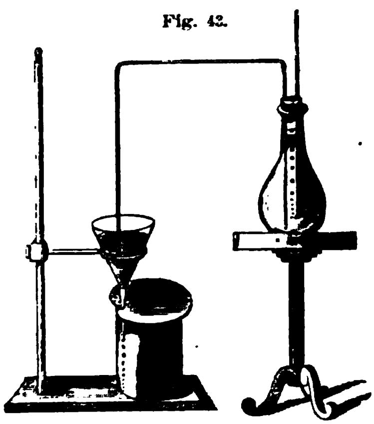
Nicht selten sind die hier sich darbietenden Zersetzungsvorgänge entgegengesetzt den auf trockenem Wege. So verwandelt sich Chlorcalcium und kohlensaures Ammoniumoxyd, in wässeriger Lösung zusammengebracht, in Chlorammonium, welches gelöst bleibt, und kohlensaures Calciumoxyd, welches niederfällt. Lässt man dagegen diese beiden Producte trocken und bei höherer Temperatur auf einander einwirken, so werden die beiden ursprünglichen Stoffe wieder erzeugt. Aehnlich verhält es sich mit Chlorbaryum und schwefelsaurem Kalk; auf nassem Wege entsteht Chlorcalcium und schwefelsaurer Baryt, auf trockenem Wege aus diesen beiden letzteren schwefelsaurer Kalk und Chlorbaryum. Sogar in wässerigen Lösungen findet zuweilen bei verschiedenen Temperaturen eine entgegengesetzte Zersetzungsweise statt. So bereitet man salzsaure Magnesia und Glaubersalz auf nassem Wege durch gegenseitige Zersetzung von schwefelsaurer Magnesia und Kochsalz bei einer Kälte von — 3°, wobei Glaubersalz, das bei dieser Temperatur wenig löslich ist, anschiesst, und sehr lösliche salzsaure Magnesia in der Mutterlauge zurückbleibt. Erwärmt man dagegen eine gemischte Auflösung von salzsaurer Magnesia und Glaubersalz bis + 30° und dampft bei dieser Temperatur weiter ab, so fällt Kochsalz als krystallinisches Pulver nieder und schwefelsaure Magnesia bleibt in der Flüssigkeit. Entgegengesetzte Zersetzungserscheinungen auf nassem und trockenem Wege.

Fig. 42.



Den beim Zusammenbringen von zwei Lösungen (z. B. von Chlorbaryum und kohlensaurem Natron) sich erzeugenden und abscheidenden festen Körper (kohlensauren Baryt) nennt man Niederschlag oder Präcipitat, den Vorgang Fällung oder Präcipitation, den Körper endlich, der diese veranlasst, Fällungsmittel. Durch Filtration (Fig. 42) wird der Niederschlag von der Flüssigkeit, worin er sich vertheilt findet, getrennt und durch Auswaschen, Aussüssen, d. h. durch wiederholtes Aufgiessen oder allmäli- Das Filtriren und Aussüssen.

Fig. 42.



ges Zufliessenlassen von reinem Wasser (Fig. 43) vollständig davon befreiet, gereinigt.

Wechselzersetzung ohne Fällung.

Endlich geht auch zwischen zwei Salzen, von den das eine eine starke Säure mit einer schwachen Base (z. B. schwefelsaures Eisenoxyd), das andere umgekehrt eine schwache Säure mit einer starken Base (essigsaures Natron) verbunden enthält, stets ein Wechseltausch der Bestandtheile vor sich, gleichviel ob nur das eine oder beide resultirende Producte löslich sind. In letzterem Falle ist natürlicherweise keine Fällung wahrzunehmen, und man erkennt, dass eine Wechselzersetzung stattgefunden hat, entweder aus der veränderten Farbe oder aus gewissen anderen Eigenthümlichkeiten der Mischung, welche keiner der einzelnen Lösungen zukommen.

Fast farblose schwefelsaure Eisenoxydlösung giebt mit ganz farbloser essigsaurer Natronlösung eine rothe Flüssigkeit in Folge des nun darin enthaltenen essigsauren Eisenoxydes. Zwei wasserklare farblose Lösungen von Alaun und essigsaurem Natron, welche jede für sich erhitzt keinerlei Trübung erleiden, geben eine Mischung, welche beim Erhitzen sich sehr stark trübt, in Folge der nun darin enthaltenen essigsauren Thonerde.

Einfluss der Temperatur auf Zersetzungsvorgänge.

Damit eine Wechselzersetzung eintrete, ist es übrigens nicht durchaus erforderlich, dass beide Substanzen gelöst seien; in vielen Fällen reicht es hin, dass dies nur mit einer der Fall sei, obwohl die Zersetzung allerdings in solchem Falle immer viel langsamer und auch selten vollständig vor sich geht. So zwischen schwefelsaurem Baryt und kohlensaurem Natron, schwefelsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali. Nicht selten üben auch hier verschiedene Temperaturen einen merkwürdigen, zuweilen ganz entgegengesetzten Einfluss aus, dessen Kenntniss besonders für die richtige Würdigung mancher geologischer Erscheinungen wichtig ist. So verwandelt sich z. B. eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk (Gyps), bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensaurer Magnesia (Magnesit) in Wechselwirkung gebracht, in eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia unter Bildung von kohlensaurem Kalk. Lässt man umgekehrt eine Auflösung des ersteren Salzes in hoher Temperatur (bei + 200°) auf kohlensauren Kalk einwirken, so bildet sich schwefelsaurer Kalk und kohlensaure Magnesia.

Verhalten des Wassers gegen luftförmige Stoffe.

§ 39. Das Wasser löst aber nicht blos feste, sondern auch flüssige und gasförmige Stoffe auf. Das erstere nennt man gewöhnlich Mischen, das letztere Absorbiren, Verschlucken. Man sagt, das Wasser mischt sich nicht mit Chloroform, wohl aber mit Weingeist, das Wasser absorbirt oder verschluckt Kohlensäuregas.

Das Wasser verschluckt sämmtliche Gasarten, aber in sehr abweichenden Verhältnissen, von manchen kaum $^1/_{40}$, von anderen ein gleiches Volum, von noch anderen mehr denn das Hundertfache. In letzterem Falle ist die Absorption von Wärmeentwickelung begleitet, und zwar ist

Verschiedenheit der natürlichen Wässer.

§ 40. Aus der Fähigkeit des Wassers, so mannigfaltige Substanzen aufzulösen, geht hervor, dass das natürlich vorkommende Wasser kein reines Wasser sein könne, sondern stets mehr oder weniger fremde Stoffe enthalten müsse. Man unterscheidet im gemeinen Leben Regenwasser, Flusswasser, Quellwasser und Seewasser. — Das Regenwasser, wenn es reinlich und auch einige Zeit nach dem Beginn des Regens aufgefangen worden, ist ziemlich reines Wasser; es kann nur geringe Mengen (kaum 3 Volumproc.) von atmosphärischen Gasen und sehr kleine Spuren von mineralischen Bestandtheilen enthalten, und ist daher fast zu allen Zwecken, wozu reines Wasser erforderlich, anwendbar. — Das Flusswasser ist auch im günstigsten Falle schon minder rein, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man etwas davon in einer polirten Silber- oder Platinschaale vollständig verdunsten lässt, — die vorher blanke Metallfläche erscheint blind in Folge eines geringen Rückstandes an mineralischen Stoffen, deren Menge zwischen $^1/_{10000}$ und $^5/_{10000}$ schwankt. Dieser Rückstand beträgt am meisten, wenn das Wasser innerhalb bewohnter Orte oder nahe an seinem Ausflusse aus solchen geschöpft worden, und besteht gewöhnlich aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, kohlensaurer und schwefelsaurer Magnesia, Kochsalz und organischen Materien mit Spuren von Eisenoxyd. Ausserdem enthält das Flusswasser, wie das Regenwasser, immer grössere oder geringere Spuren von Ammoniumverbindungen, Salpetersäure-Salzen und atmosphärischen Gasen. Regen- und Flusswasser werden in der gewöhnlichen Sprachweise weiches Wasser genannt. — Das Quellwasser, d. h. das aus dem Innern der Erde hervorquellende Wasser, ist mehrentheils viel reicher an mineralischen Substanzen als das Flusswasser, und zwar sind diese von zweierlei Art. Es sind nämlich mineralische Substanzen, welche an und für sich im Wasser löslich sind und vom Wasser ohne Zuthun eines anderen Stoffes aufgenommen werden (schwefelsaurer und salzsaurer Kalk, schwefelsaure und salzsaure Magnesia, Kochsalz), wenn das Wasser durch Erdschichten fliesst, in denen sie enthalten sind, oder es sind Mineralsubstanzen, welche an und für sich in reinem Wasser sich gar nicht oder nur unbedeutend lösen, wohl aber, wenn das Wasser Kohlensäure enthält (kohlensaure und phosphorsaure Kalk- und Talkerde, kohlensaures Eisen- und Manganoxydul). Die Kohlensäure ist aber ein nie fehlender Bestandtheil der Quellwässer, folglich enthält auch alles Quellwasser durch Vermittelung der Kohlensäure mehr oder weniger von den genannten Stoffen gelöst, und zwar immer in viel grösserer Menge als Flusswasser, dessen Kohlensäuregehalt immer nur sehr gering sein kann in Folge einerseits des Bestrebens des Kohlensäuregases in die Atmosphäre zu diffundiren, und anderseits der grossen Oberfläche, welche die Flüsse der Luft darbieten. Der grössere Kohlensäuregehalt des Quellwassers bedingt dessen Vorzug als Trinkwasser, aber auch dessen Unanwendbarkeit zu gewissen häuslichen Zwecken, besonders zum Kochen der Speisen, und zum Waschen mit Seife. Wird nämlich Quellwasser erwärmt, so entweicht zunächst die Kohlensäure und die durch Vermittelung derselben aufgelösten Mineralstoffe fallen zum grössten Theile nieder. Das Wasser wird trübe und die Wandungen des Gefässes bedecken sich mit einem erdigen Ansatze, welcher, wenn das Erwärmen solchen Wassers in demselben Gefässe häufig wiederholt wird, endlich zu einer dicken Kruste (Pfannenstein, Kesselstein) sich ansammelt

Quellwasser

ist gutes Trinkwasser.

. Die Seife ist ein Salz, bestehend aus Kali oder Natron als Basis, und Talgsäure; mit Kalksalzen in wässeriger Lösung zusammengebracht, schen beiden Salzen eine Wechselzersetzung statt, und in Folge dessen alkseife, die im Wasser unlöslich ist, sich daher niederschlägt, der nhängt und deren Reinigung hindert. — Hartes Wasser ist auch noch n anderen technischen Zwecken unanwendbar und schädlich, so z. B. berei, wo es nicht selten durch seinen Gehalt an kohlensaurem Kalk unerheblichen Verlust an Farbstoff und wohl auch eine Veränderung ng veranlasst. So ertheilen z. B. einige Tropfen von geistiger Camtinctur dem an kohlensauren Kalk reichen Wasser eine prachtvolle rbe. Ist man nun aber doch genöthigt, in dem einen oder dem andern nten Fälle eines solchen Wassers sich zu bedienen, so ist es gut, es gängiges Aufkochen und Klärenlassen in weiches Wasser zu verwann Sieden entweicht die Kohlensäure, die kohlensauren Erdsalze werden ten Theile abgeschieden und fallen nieder; das abgeklärte Wasser zeigt Uebelstände nicht mehr oder doch nur in viel geringerm Grade. Diese t indess nicht wohl anwendbar, wenn es sich um grosse Wassermenlt; z. B. behufs der Speisung von Dampfkesseln. In solchem Falle ohne Erwärmung mittelst sehr dünner Kalkmilch sehr nah denselben Entfernung der kohlensauren Erdsalze, erreichen. Zu dem in grossen angesammelten Wasser setzt man in kleinen Portionen von mit Wasser Milch gelöschtem Kalke zu, bis eine abfiltrirte Probe weder durch kohies, noch durch kohlensaures Ammoniak irgend eine Trübung erleidet. ung durch ersteres Reagens würde noch vorhandenen kohlensauren uten, eine Trübung durch das zweite Reagens würde zu erkennen ss bereits zu viel von der Kalkmilch zugesetzt worden ist, und dass, zu verbessern, von demselben Wasser zugemischt werden muss. Bei rfahren wird die freie Kohlensäure durch den zugesetzten kohlensäurek hinweggenommen und der ursprünglich aufgelöst gewesene und der ndene kohlensaure Kalk fallen nieder, während das Wasser nun rein ist.

aber zu gewissen techni- schen Zwecken untauglich.

Wie man den koh- lensauren Kalk entfernt.

t hartes Wasser nicht bloss kohlensauren, sondern auch schwefelsauren s), welcher noch in stärkerem Maasse als der durch Vermittelung von re gelöste kohlensaure Kalk die Seife zersetzt, so kann solches Wasser ch Aufkochen noch durch Zusatz von Kalkmilch verbessert werden, wenn demselben etwas kohlensaures Natron (Soda) oder kohlensaures asche) zugesetzt wird. Diese Salze zersetzen den Gyps, indem sie sich lben wechselseitig in kohlensauren Kalk, welcher niederfällt und ohne ist, und in schwefelsaures Alkali, welches aufgelöst und in dieser gerin- ebenfalls keinen Nachtheil mit sich führt, verwandeln. Etwas mehr es Alkali, als gerade zur Zersetzung des Gypses erforderlich ist, ist n ohne Schaden, sondern auch der Reinigung förderlich und bedingt

Prüfung des Wassers durch Seifenlösung.

Zeit wohl 10 bis 15 Minuten stehen bleibt: Wasser, welches Erdsalze enthält, wird mehr oder weniger milchigt getrübt, indem zwischen letzteren und dem fettsauren Alkali, woraus, wie oben erwähnt, die Seife im Wesentlichen besteht, eine Wechselzersetzung eintritt und Kalk- und Magnesiaseife abgeschieden wird, welche Abscheidung eben die Trübung bedingt. Auch tritt beim Schütteln die Schaumbildung nicht eher ein, als bis durch einen hinreichenden Zusatz von der Seifenlösung die ganze Menge der vorhandenen Erdsalze zersetzt und ausserdem ein Ueberschuss von Alkaliseife zugesetzt worden ist. Je mehr nun von einer in bestimmten Verhältnissen (5 Gramme Seifenpulver in 500 Grammen hochstrectificirtem Weingeiste gelöst und nach dem Filtriren mit soviel destillirtem Wasser verdünnt, dass das Ganze 1 Liter beträgt) bereiteten Seifenlösung zu einer bestimmten Menge von dem fraglichen Wasser zugesetzt werden muss, um die Schaumbildung herbeizuführen, um desto grösser muss natürlicherweise der Gehalt dieses Wassers an Erdsalzen sein. Hat man nun durch einen vorgängigen Versuch mit Anwendung einer in Zehntel Cub.-Centim. getheilten Bürette festgestellt, wieviel von der obigen Seifenlösung zu einer Auflösung von 1 Decigrmm. Gyps (= [illegible] Decigrmm. Kalk) in 100 C.-C. destillirtem Wasser zugesetzt werden muss, damit beim Schütteln bleibende Schaumbildung eintrete, so erkennt man leicht, dass mit Hülfe solcher Seifenlösung der Kalkgehalt eines harten Wassers, also dessen Härte, auch sehr annäherungsweise quantitativ bestimmt werden könne.

In Fällen, wo es darum zu thun ist, zu erfahren, wie viel von den Erdsalzen als kohlensaure, und wie viel an andere Säuren gebunden im Wasser enthalten sind, also welches die temporäre und welches die bleibende Härte des Wassers ist, kocht man eine abgemessene Wassermenge eine längere Zeit, filtrirt, süsst das Filter mit soviel destillirtem Wasser aus, als erforderlich, um das verdunstete Wasser zu ersetzen, und bestimmt ganz in der angegebenen Weise die bleibende Härte. Das erhaltene Resultat, von der früher ermittelten Gesammthärte abgezogen, giebt die temporäre Härte zu erkennen.

Mineralwasser.

§ 41. Wenn das Quellwasser so reich ist an Mineralsubstanzen, dass diese merklich auf den Geschmack und den thierischen Körper einwirken, so führt es den Namen **Mineralwasser**, die bezüglichen Quellen heissen dann **Mineralbrunnen** oder **Gesundbrunnen**, und werden je nach den durch den Geschmack und die arzneiliche Wirkung am leichtesten erkennbaren Bestandtheilen verschieden benannt.

Die Mineralwässer, welche reich sind an freier Kohlensäure, heissen **Säuerlinge** *(Aquae minerales acidulae)*, sind leicht an dem Schäumen und Brausen bei dem Ausgiessen aus einem Glase in das andere erkennbar; Lackmustinktur, tropfenweise solchem Wasser zugefügt, färbt es weinroth; wird davon zu klarem Kalkwasser zugesetzt, so entsteht eine weisse Trübung, welche durch mehr von dem Wasser wieder verschwindet, und zwar um so schneller, je grösser der Gehalt an freier Kohlensäure.

Man kann unterscheiden:

Verschiedenheit der Mineralwässer.

a) **alkalische Säuerlinge**, wenn neben der freien Kohlensäure eine nicht unerhebliche Menge kohlensaures Natron vorhanden, wie z. B. zu Selters, Karlsbad, Teplitz, Ems, Fachingen. Man erkennt dies daran, dass das Wasser nach dem Aufkochen Curcumapapier bräunt, geröthetes Lackmuspapier bläut und Gypslösung weiss trübt. Bei geringem Gehalt an kohlensaurem Natron treten diese Reactionen erst ein, nachdem das Wasser bis auf die Hälfte oder noch weiter verdunstet worden ist;

b) **alkalisch-erdige Säuerlinge**, wenn durch die freie Kohlensäure viel kohlensaurer Kalk oder kohlensaure Magnesia in Auflösung erhalten ist. Man erkennt dies an der bedeutenden Trübung beim Zufügen von verdünntem Seifenspiritus, eben so an dem bedeutenden Niederschlage beim Verdunsten des Wassers bis auf die Hälfte oder darunter. Dieser Niederschlag ist unter Brausen in concentrirtem Essig löslich, die filtrirte Lösung wird durch Kleesäure stark getrübt und, nach dem Abfiltriren des kleesauren Kalkes, nicht minder auch durch eine stark alkalische Lösung von phosphorsaurem Ammoniak;

ltige Säuerlinge, wenn durch den Geschmack wahrnehmbares ires Eisenoxydul, durch Vermittelung der freien Kohlensäure in erhalten, vorhanden ist, wie zu Pyrmont, Driburg, Franzensbad, Langenau, Flinsberg. Ausser durch den Geschmack kann das h noch mittelst Galläpfeltinctur erkannt werden, indem diese in Vasser eine allmälig zum Vorschein kommende bläuliche Färbung t; Säuerlinge.

he Säuerlinge, wenn Glaubersalz (schwefelsaures Natron) in r Menge vorhanden ist, wie zu Karlsbad, Marienbad, Eger. Man ies daran, dass das Wasser, nachdem es durch Salpetersäure sauer worden, durch eine Auflösung von salpetersaurem Baryt stark ge- d;

sche Säuerlinge, wenn auch Kochsalz (Chlornatrium) in nicht cher Menge darin enthalten ist, wie zu Pyrmont, Kissingen, Ischl, Selters. Solches Wasser erleidet nach dem Zusatze von Salpeter- rch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine starke kige weisse Trübung durch Bildung von Chlorsilber, welches als sich ausscheidet.

isser, welche reich sind an Magnesiasalzen, so dass sich irch den diese Salze charakterisirenden bitteren Geschmack eben, werden Bitterwässer genannt. Es gehören unter die Mineralquellen zu Pillna, Saidschütz, Sedlitz. Man er- gnesia ausser durch den Geschmack noch daran, dass das em es mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt und von dem abfiltrirt worden, durch phosphorsaures Ammoniak noch bt wird, durch Bildung eines unlöslichen Doppelsalzes aus n Ammoniak und phosphorsaurer Magnesia. Bitterwässer.

isser, welche den unangenehmen Geruch nach faulen Eiern ken diesen Geruch einem Gehalt an Schwefelwasserstoff und amen Schwefelwässer, wie z. B. die Mineralwässer zu cheid, Warmbrunn, Landeck. Ausser durch den Geruch sser noch durch die Wirkung auf Bleisalze, welche dadurch rden, charakterisirt. Sehr kleine Mengen von Schwefelwas- n übrigens am besten auf die Art zur Wahrnehmung ge- ian ein Pfund oder darüber von dem fraglichen Wasser in üllt, diese dann mit einem eingeriebenen Stöpsel verschliesst en Streifen in Bleiwasser getauchten weissen Papiers zwi- öpsel und der Mündung des Gefässes so einklemmt, dass Zoll innerhalb des letztern, ohne jedoch das Wasser zu bhängt. Schwefelwässer.

isser, deren Temperatur erheblich höher, als die der Luft die Mineralquellen zu Karlsbad (70—75° C.), Wiesbaden (29°), Gastein (47,5°), Warmbrunn (36,2°), werden Thermalwässer oder auch Thermen genannt. Thermalwässer.

isser, welche Kochsalz als vorwaltenden Bestandtheil enthal- e zur Gewinnung desselben benutzt werden können, werden oder auch Soolwässer genannt, wie z. B. zu Kösen, Halle, Schönebeck, Kreutznach. Das Seewasser, dessen ochsalz durchschnittlich $2\frac{1}{2}$ % beträgt, ist in dieser Be- Soolwasser gleich zu achten. Man erkennt das Kochsalz Muriatische Mineralwässer.

bilden, von denen ein einziger, in Wasser gelöst, eine Flüssigkeit liefert, die darin aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd sogleich einen reichlichen käsigen weissen Niederschlag (Chlorsilber), welcher in Salpetersäure unlöslich ist, veranlasst. Ausser Kochsalz enthalten die muriatischen Mineralwässer auch noch andere Chlorverbindungen, so Chlorkalium, Chlorcalcium und salzsaure Magnesia, welche nach dem Auskrystallisiren eines grossen Theils des Kochsalzes sich anhäufen, daher einen Hauptbestandtheil der sogenannten *Mutterlaugensalze* ausmachen, welche in Folge dessen so leicht zerfliesslich sind.

Die kochsalzhaltigen Mineralwässer enthalten gewöhnlich auch grössere oder geringere Spuren von Jodnatrium oder Bromnatrium oder von beiden zugleich, doch ist die Menge dieser Verbindungen im Verhältnisse zu der der vorhandenen Chlorverbindungen immer nur ausserordentlich klein. Muriatische Mineralquellen, deren Gehalt an Jod- und Bromverbindungen aber doch von der Art ist, dass deren Erkennung keinen erheblichen Schwierigkeiten unterliegt, denselben auch ein Antheil an den Heilwirkungen dieser Wässer zugeschrieben werden muss, werden auch speciell als *brom- oder iodhaltige Mineralquellen* oder als brom- und iodhaltige Soolwässer bezeichnet, so die muriatischen Wässer zu Kreutznach, Heilbrunn, Friedrichshall, und besonders deren Mutterlaugen, in welchen die so leichtlöslichen und schwierig krystallisirbaren Iod- und Bromverbindungen vorzugsweise angehäuft sich finden.

Um das Iod zu erkennen, ist es fast immer nothwendig, eine erhebliche Menge des fraglichen Wassers, 10—20 Pfund und darüber, in Untersuchung zu nehmen. Wenn Mutterlauge zu Gebote steht, bedarf man natürlicherweise viel weniger. Man macht das Wasser durch einen angemessenen Zusatz von kohlensaurem Natron alkalisch, wenn es nicht etwa schon an und für sich zu den alkalischen gehört, lässt es bis auf den vierten Theil verdunsten und filtrirt. Man lässt das Filtrat abermals verdunsten, und zwar so weit, dass verhältnissmässig nur noch wenig Flüssigkeit übrig bleibt, giesst diese von dem auskrystallisirten Salz ab, lässt das Abgegossene vollständig eintrocknen und zieht diesen Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. aus, wodurch alles vorhandene Iod- und Bromnatrium, das Chlornatrium aber und die übrigen Salze nur zum geringsten Theile gelöst werden. Der weingeistige Auszug wird abermals eingetrocknet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, mit etwas dünnem Stärkekleister vermischt und nun Chlorwasser tropfenweis zugefügt. — Bei Gegenwart von Iodnatrium entsteht, je nach der Menge, eine röthliche, violette oder blaue Färbung. Oder, die Lösung des nach Verdunsten des Weingeistes übriggebliebenen Salzes in wenig Wasser wird nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure mit einigen Tropfen Eisenchloridflüssigkeit versetzt, geschüttelt, dann dem Volum nach gleichviel Chloroform zugefügt, abermals tüchtig geschüttelt, die Mischung mit etwas Wasser verdünnt und hierauf das Ganze sich klären gelassen. War Iod gegenwärtig, so ist es an das Chloroform übergegangen, welches nun dadurch, je nach der Menge, eine mehr oder weniger schöne carminrothe Farbe angenommen hat. Mittelst eines kleinen Scheidetrichters kann es von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. — Um Brom zu erkennen, wird die vom iodhaltigen Chloroform abgeschiedene saure Flüssigkeit in einem anderen Probircylinder mit etwas Chlorkalklösung versetzt, zu der Mischung abermals Chloroform zugefügt, das Ganze wohl umgeschüttelt und hierauf wieder klären gelassen. War Brom gegenwärtig, so ist es, nachdem es durch das aus dem Chlorkalk entwickelte Chlor frei gemacht, nun ebenfalls vom Chloroform aufgenommen worden. Dieses erscheint nun hierdurch mehr oder weniger gelb gefärbt.

§ 42. Die Darstellung *chemisch reinen Wassers* geschieht durch Destillation, daher die Ausdrücke *destillirtes Wasser* und *reines Wasser* gewöhnlich gleichbedeutend sind.

Die *Destillation* ist überhaupt eine sehr häufig angewandte chemische Operation und hat gewöhnlich zum Zwecke, verflüchtigbare Stoffe von nicht verflüchtigbaren oder minder verflüchtigbaren zu scheiden. Der

Wenn bei der im Vorhergehenden beschriebenen Operation mit dem Wasser noch irgend welche riechende Pflanzentheile, z. B. Rosenblätter, Zimmtrinde u. d. m. in die Blase gethan werden, so wird zugleich mit dem Wasser der riechende Stoff verflüchtigt, bleibt in dem verdichteten Wasser gelöst und ertheilt demselben seinen Geruch und Geschmack. Solche riechende Wässer werden **medicinische destillirte Wässer** genannt, z. B. Rosenwasser, Zimmtwasser, Fenchelwasser u. s. w.; hat man verhältnissmässig viel von den riechenden Pflanzentheilen zugesetzt, so kann es wohl sein, dass mehr von dem riechenden Stoffe überdestillirt ist, als das gleichzeitig überdestillirte Wasser auflösen kann. In solchem Falle schwimmt dieser Ueberschuss in Gestalt einer öligen Flüssigkeit auf der Oberfläche des Wassers oder lagert sich in gleicher Gestalt am Boden ab, je nachdem derselbe specifisch leichter oder schwerer ist, als Wasser. Wegen dieser öligen Beschaffenheit werden diese riechenden Pflanzenstoffe **Oel**, und zwar **flüchtige** oder **ätherische Oele** oder auch **Essenzen** genannt, also ätherisches Rosenöl, Zimmtöl u. s. w. (vergl. § 120). — Wenn eine Abscheidung von Riechstoff nicht wahrgenommen wird, weil der Gehalt des betreffenden Pflanzenkörpers sehr gering ist, das wässerige Destillat somit als damit mehr oder weniger ungesättigt betrachtet werden muss, so kann es verstärkt werden, indem man es einer wiederholten Destillation mit einer neuen Portion des Pflanzenstoffs unterwirft. Man nannte eine solche Operation früher **Cohobation** und ein also verstärktes Wasser, *Aqua cohobata*.

Medicinische Wässer.

Destillation und Rectification des Weingeistes.

§ 43. Der oben beschriebene Destillirapparat kann auch benutzt werden, um aus wasserreichem Weingeiste wasserärmeren zu bereiten. Zu solchem Zwecke benutzt man den aus Kupfer oder Zinn gefertigten Cylinder *B* (S. 63 Fig. 44), welchen man, bis $^2/_3$ oder $^3/_4$ mit dem Weingeiste gefüllt, in die Destillirblase aufhängt, so dass dessen Rand auf dem Messingrande der Blase, und zwar in einer Vertiefung desselben, aufliegt. Zwischen beide Messingränder der Blase und des Helms wird, um einen möglichst dichten Verschluss zu bewirken, ein Kranz von Filz oder Pappe gelegt, und mittelst der Schrauben die Ränder zusammengepresst. Die Blase selbst wird mit Wasser bis zu $^1/_3$ der Höhe gefüllt, der seitliche Tubus *h* derselben geöffnet, und durch untergelegtes Feuer der Inhalt erwärmt. Der Weingeist im Cylinder trennt sich nun in zwei Theile, einen wasserärmeren, leichter verflüchtigbaren, welcher überdestillirt, und in Wasser, welches in dem Cylinder zurückbleibt. Indem man von Zeit zu Zeit die Stärke, d. h. den Weingeistgehalt des Destillats mittelst eines Aräometers prüft, ist es auch möglich, das Destillat selbst in verschiedene stärkere und schwächere Antheile zu trennen (fractionirte Destillation). Man nennt eine solche Reinigungsweise des Weingeistes und ebenso anderer ähnlicher Flüssigkeiten **Rectification**, daher die Bezeichnung rectificirter Weingeist, rectificirter Aether u. s. w. Wird eine vollkommnere Entwässerung des Weingeistes beabsichtigt, so kann diese weder auf diesem einfachen Wege, noch auch mittelst einer wiederholten Rectification erzielt werden, weil Weingeist, welcher bis zu einem gewissen Grade, 15 bis 20 % Wassergehalt, entwässert ist, beim Erwärmen nur als ein Ganzes sich verflüchtigt. Man muss eine chemische Kraft zu Hilfe nehmen. Man fügt dem Weingeiste in dem Cylinder gepulvertes Chlorcalcium zu, befördert durch Umrühren die Auflösung und unterwirft dies der Destillation. Das Chlorcalcium entzieht dem Weingeiste das Wasser, sich damit zu krystallwasserhaltigem Chlorcalcium vereinigend, und hält es bei einer Temperatur zurück, bei welcher der Weingeist in Dämpfe sich verwandelt.

Bei Destillationen und Rectificationen in kleinerem Maasstabe, ganz besonders aber in Fällen, wo die Anwendung metallener Geräthe nicht zulässig ist, wie z. B.

bei Destillation und Rectification von Säuren, gebraucht man gläserne Geräthschaften, welche, je nach der Form, Kolben (Fig. 45.) oder Retorten (Fig. 46.) genannt werden. Die Erwärmung geschieht entweder im Sand- oder Chlorcalciumbade (eine mehr oder weniger concentrirte Auflösung von rohem Chlorcalcium), oder bei Flüssigkeiten von sehr niedrigem Siedpuncte, z. B. Chloroform, im Wasserbade. Die Kühlvorrichtung kann je nach der Form des Destillirapparates und je nach grösserer oder geringerer Flüchtigkeit des Destillationsproductes sehr verschiedenartig sein. Fig. 47 stellt eine sogenannnte **Liebig**'sche, Fig. 48 eine **Mitscherlich**'sche Kühl-Vorrichtung dar. — Macht der hohe Siede- oder Verflüchtigungspunct der zu erhitzenden Substanz eine sehr hohe Erhitzung nothwendig, so wird die Destillation über freiem Feuer in Retorten aus Porcellan oder Gusseisen (Destillation des Quecksilbers) oder aus liegenden eisernen Cylindern (Destillation der Salpetersäure und Salzsäure im Grossen) vorgenommen. Die Destillation des Zinks geschieht aus feuerfesten Thontiegeln, welche am Boden durchbohrt sind, um eine Thonröhre durchzustecken, durch welche die Zinkdämpfe entweichen und sich unterhalb des Rostes zu flüssigem Zink verdichten, das in ein untergesetztes Gefäss abfliesst. (§312.)

Verschiedene Arten von Destillirgeräthen.

Fig. 45.

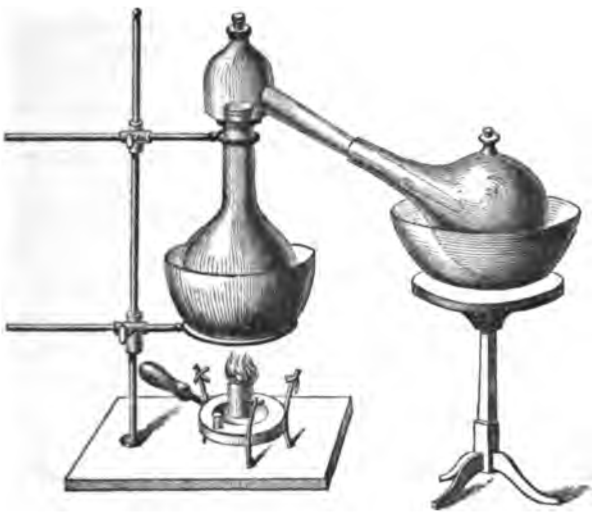


Fig. 46.

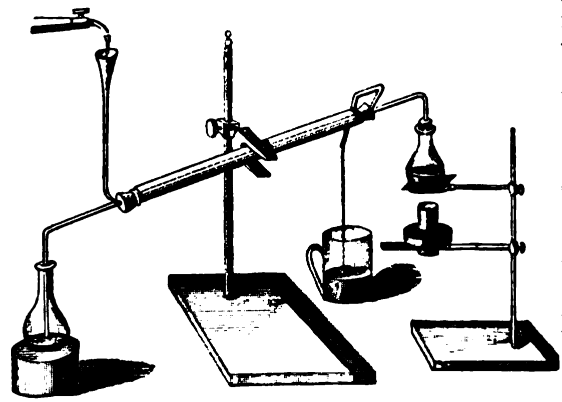


Trockene Destillation.

Je nachdem das der Destillation zu unterwerfende Material entweder ursprünglich flüssig ist, oder doch bei der Erhitzung zunächst flüssig wird, oder sowohl vor als auch bei der Erhitzung fest ist, unterscheidet man die **nasse** und die **trockene** Destillation. Von letzterer Art ist z. B. die Destillation von rauchender Schwefelsäure aus calcinirtem Eisenvitriol, von stärkster Essigsäure aus Grünspahn oder aus einem Gemeng aus essigsaurem Natron und saurem schwefelsauren Kali, die Destillation des Holzes, der Knochen u. s. w.

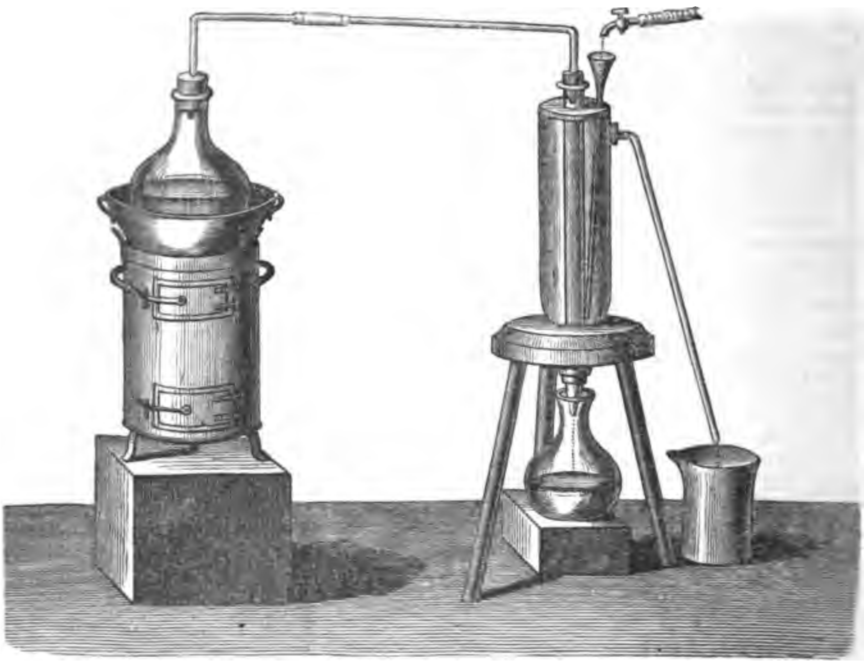
Verschiedene Arten von Kühlvorrichtungen.

Fig. 47.



Nicht immer ist das Destillat ein Educt, d. h. in dem der Destillation unterworfenen Material bereits fertig gebildet enthalten, in vielen Fällen ist es auch Product, entstanden entweder aus der zersetzenden Einwirkung der Wärme auf das der Destillation unterworfene Material (die Destillationsproducte des Holzes, des salpetersauren und des ameisensauren Ammoniumoxyds), oder aus einer chemischen Wechselwirkung zwischen den verschiedenartigen Gemengtheilen des Materials (die Salz-

Fig. 48.



säure, der Aether). — Wenn das bei der Erhitzung eines oder mehrerer Körper in einem Destillationsapparate gewonnene flüchtige Product in starrer Form im obern Theile des Apparats oder in dem Recipienten sich verdichtet, so nennt man es Sublimat, die Operation selbst Sublimation und die Ausführung Sublimiren. Dies findet z. B. statt bei der

Sublimation.

winnung von ätherischem Oel und Blausäure aus den bittern nd in noch vielen anderen Fällen), sondern seine Wirksamkeit h häufig darin, dass ein Theil desselben dabei als Wasser ver-l, indem es entweder als Wasser- und Sauerstoff in die Zusam- des einen oder des andern der neuen Körper eingeht, und ren Entstehung wesentlich mitbedingt (so beim Zuckerbildungs-s Stärke, bei der Weingährung des Rohrzuckers, bei der Wein- durch Zerlegung gewisser Aetherarten durch Kali), oder den des einen oder des andern nöthigen Sauerstoff oder Wasser-bt, während der nicht aufgenommene Bestandtheil frei wird (so tstehung schwefelsaurer Metalloxyde beim Aufeinanderwirken elsäure und Wasser auf Eisen, Zink; ferner bei der Entstehung asserstoff, wenn Chlorwasser der Einwirkung des Lichts aus- bei der Assimiliation von Kohlensäure seitens der Pflanzen, in einem kohlensäure- und wasserhaltigen Medium unter dem s Lichts vegetiren). Oder endlich es geht der eine Bestandtheil in das eine, der zweite in das andere neue Product ein, und gen so die Entstehung beider Producte (bei der Verwandlung ffes in kohlensaures, des Oxamids in oxalsaures, der Blausäure saures Ammoniumoxyd, ferner bei den Vorgängen, welche die von Chlor- und Cyanwasserstoffsäure und anderer ähnlicher en zu Endzwecken haben, wobei nicht selten auch die verschie-ität vorhandenen Wassers von Einfluss auf die Art des Pro- (So löst z. B. concentrirte Schwefelsäure gelbes Blutlaugensalz derung auf, während Schwefelsäure, welche mit der Hälfte dünnt ist, damit die Entstehung von Kohlenoxydgas, mit gleich-r die Entstehung von Ameisensäure, mit doppelt soviel Wasser ung von Blausäure hervorruft).

wie aber, wie eben erwähnt, das Wasser unter dem Einflusse Kräfte sehr leicht in seine Elemente zerlegt wird, welche, in stanzen übergehend, eine Umwandelung dieser letzteren und ntstehung neuer Körper veranlassen, ebenso wird auch anderer- demselben Einflusse häufig die Bildung neuer Körper dadurch fen, dass Wasserstoff und Sauerstoff in dem gegenseitigen Ver-

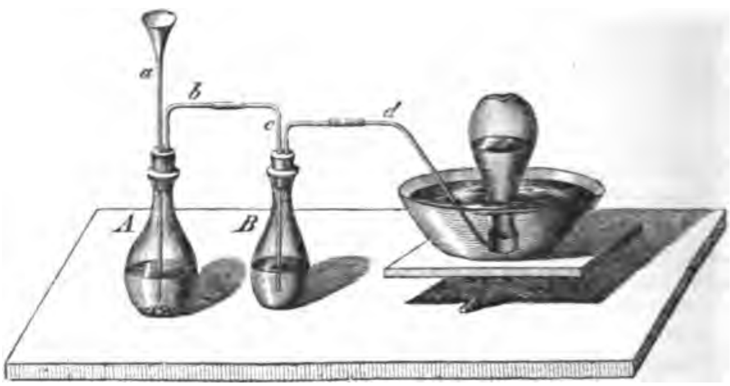
Bildung von Wasser bei chemischen Vorgängen.

Vom Wasserstoff.

Gewinnung von Wasserstoff.

§ 45. **Wasserstoff** wird in isolirter Form durch Zerlegung von Wasser, dessen Sauerstoff auf einen anderen Körper übertragen wird, gewonnen. Die Materialien, welche gewöhnlich zur Ausführung solcher Zerlegung angewandt werden, sind concentrirte Schwefelsäure, welche mit der 5- bis 6fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt wird, und Zink. An die Stelle des letzteren könnte auch Eisen benutzt werden, aber das Zink, welches bei weitem weniger fremde Einmengungen enthält, als Eisen, giebt nicht allein ein reineres, sondern auch innerhalb derselben Zeit eine weit grössere Menge Wasserstoffgas. Man bringt eine beliebige Menge Zinkstückchen in die Flasche *A* (Fig. 49) und verschliesst dann dieselbe

Fig. 49.



mit einer doppelt tubulirten Kautschukkappe mit Stöpsel. In den einen Tubus ist eine lange Trichterröhre *a*, in den zweiten das Gasableitungsrohr *b* eingepasst, welches mit einem zweiten, in die etwas alkalische Flüssigkeit enthaltende Flasche ausmündenden, Rohre *c* luftdicht verbunden ist. Durch die Trichterröhre wird Schwefelsäure, welche mit 5—6 Theilen Wasser verdünnt ist, auf das Zink gegossen, und zwar so, dass die Flüssigkeit das Ausflussende der Trichterröhre überragt. Alsbald beginnt auf Kosten des Zinks, der Säure und des Wassers die Bildung von schwefelsaurem Zinkoxyd, welches in dem überschüssigen Wasser gelöst bleibt, und gasförmiger Wasserstoff wird entwickelt (nämlich $Zn + HOSO^3 + Aq. = ZnOSO^3 + Aq. + H$), geht in das Waschgefäss *B* über, entweicht dann aus diesem durch das dritte Rohr *d* und wird in der pneumatischen Wanne in mit Wasser gefüllte Gefässe aufgefangen. Ist es darum zu thun, möglichst reines Wasserstoffgas zu haben, so bedient man sich als Waschflüssigkeit am besten einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche durch Ammoniak alkalisch gemacht worden, wodurch alle aus dem Zink herrührenden etwaigen Verunreinigungen des durchströmenden Gases zurückgehalten werden. Das Gas wird übrigens erst dann aufgefangen, nachdem die Gasentwickelung bereits eine Zeitlang gewährt hat, um sicher zu sein, dass die atmosphärische Luft möglichst entfernt ist. — Auf eine Unze aufgelöst werdenden Zinks wird sehr nahe $^1/_4$ Drachme oder gegen 600 Cub.-Z. Wasserstoffgas entwickelt.

Wasserstoff-
schen chemi-
eine längere
offgas erfor-
msten einen
chinen con-
n man nach
lassen kann
s sehr bald

t einem Ge-
elsäure und
dem Deckel
n an einem
geöffnetem
keit ausser-
h hoch ist,
die Glocke
rch Oeffnen
kgebliebene
nd schliesst
Ende des
ttelst eines
ohr befesti-
eim Oeffnen
Bedarf man
man es zu-
velches lose mit bohnengrossen Stücken von
, und will man sicher sein, dass das Was-
ler Spur von Schwefel- und Arsenwasser
ks an Schwefel und Arsen herrührend, so
Chlorcalciumröhre etwas Baumwolle ein,
silberchlorid getränkt ist, wodurch die ge-
rbirt werden.

Fig. 50.



Wasserstoffgasreservoir.

Eigenschaften des Wasserstoffgases.

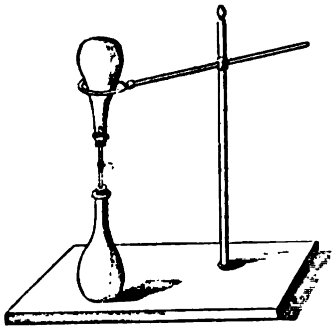
i isolirten Zustande ein farbloses Gas,
hmacklos, an und für sich nicht giftig,
chungsvermögen = 0,470 oder bei glei-
das specifische Gewicht = 0,0693 (Luft
$14^{1}/_{2}$ Mal leichter als die Luft.

l 766mm	Barometerstand	0,02634	pr. Gr.
"	"	45,5	" "
"	"	0,0898	Grmm.

= 38 preuss. Cub.-Zoll. Obwohl auf
mannigfaltiger vor sich gehender che-
sserstoffgas entwickelt wird und in die
icht glauben, dass in den oberen Schich-
sem Gase stattfinden und, durch elektri-
uermeteoren Veranlassung geben könn-
hin und wieder ausgesprochen worden
ufung steht eine die luftförmigen Kör-
enthümlichkeit entgegen, welche man
nt, und die darin besteht, dass den Ga-
sigkeiten, das Bestreben inwohnt, sich
allmälig gleichförmig zu vermischen,
zeichnet durch zahlreiche für Theorie

Was man unter Diffusion versteht.

Fig. 51.



und Praxis sehr wichtige physikalische und chemische Arbeiten, war geboren 1766 zu Eaglesfield bei Cockermouth in Cumberland und starb 1844) erkannt und nachgewiesen worden ist. Wenn z. B. ein Gefäss, worin Wasserstoffgas enthalten, über ein anderes Gefäss, welches mit Kohlensäuregas, dessen specifisches Gewicht 22 Mal grösser, gefüllt ist, gestellt wird, und beide Gefässe durch eine enge Röhre mit einander in Verbindung gesetzt werden (Fig. 51), so tritt alsbald ein theilweiser Austausch des Inhalts ein, und es steigt, der Wirkung der Schwere entgegen, das schwere Gas auf, während das leichte sich niedersenkt, bis sie sich nach wenigen Stunden vollständig gemischt haben und das Verhältniss beider Gase in dem obern und untern Gefässe dasselbe ist, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Verbindungsröhre hinwegnimmt, die Gefässe mit der Oeffnung in Quecksilber senkt und etwas Kalihydrat hineinsteigen lässt, durch welches die Kohlensäure allmälig absorbirt wird. Dass aber nichts desto weniger die atmosphärische Luft in ihrer Gesammtheit kaum wahrnehmbare Spuren von Wasserstoffgas enthält, rührt daher, dass unter dem Einflusse des fortdauernd thätigen langsamen Oxydationsprocesses, welcher in § 12 als Verwesung bezeichnet wurde, auch dieser Wasserstoff eine Oxydation zu Wasser erleidet, so dass demnach eine Anhäufung desselben nicht stattfinden kann.

Was der Anhäufung von Wasserstoffgas in der Luft entgegenwirkt.

Das Wasserstoffgas ist brennbar, daher auch dessen ältere Benennung brennbare Luft, welche von Lavoisier in Hydrogen (Wasserzeuger) umgeändert wurde, weil die Brennbarkeit wohl noch vielen anderen luftförmigen Körpern, keinem aber ausser diesem die Eigenschaft zukommt, in Verbindung mit Sauerstoff Wasser allein zu bilden. Die Verbrennung (Entzündung) des Wasserstoffgases kann durch Berührung mit einem bereits entzündeten Körper, durch den elektrischen Funken (wie z. B. bei der elektrischen Zündmaschine, der elektrischen Pistole, dem Volta'schen Eudiometer) und durch poröses metallisches Platin (z. B. bei der Döbereiner'schen Zündmaschine) eingeleitet werden. Der Wasserstoff verzehrt unter allen brennbaren Körpern bei seiner Verbrennung, d. h. bei seiner Verwandlung in Wasser, die grösste Menge Sauerstoff, nämlich sein achtfaches Gewicht, entwickelt daher auch hierbei die grösste Wärmemenge, nämlich 1 Pfund Wasserstoff so viel, als zum Schmelzen von 315 Pfund Eis von 0° erforderlich, also $315 \times 75 = 23625$ Wärmeeinheiten. In einem Strome entzündeten Knallgases (mit welchem Namen gewöhnlich ein Gemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in dem Verhältnisse von 2 Volumtheilen des ersteren auf 1 Volumtheil des letzteren, was genau den Gewichtsverhältnissen von 1 : 8 entspricht, bezeichnet wird) schmelzen daher viele Körper, welche durch gewöhnliches Feuer nicht geschmolzen werden können, z. B. Platin, Thonerde, Kieselsäure. Die durch verbrennendes Knallgas erzeugte Flamme leuchtet nur wenig, da kein starrer Körper in derselben enthalten ist (vergl. S. 13), hält man aber mittelst einer Pincette mit Platinspitzen einen Cylinder von gebranntem Kalk oder auch Kreide hinein, so wird derselbe glühend und leuch-

Knallgas und Knallgasgebläse.

In chemischen Verbindungen ist der Wasserstoff stets in der geringsten Menge enthalten.

mengesetzten Körpern sich vereinigen, bestimmte möglichst einfache Zahlenausdrücke zu gewinnen, gewöhnlich das Verbindungsverhältniss des Wasserstoffs als Ausgangspunkt angenommen, = 1 gesetzt und mit H (dem Anfangsbuchstaben von Hydrogenium) bezeichnet wird. Das Wasser oder vielmehr dessen Zusammensetzung, wird durch das zusammengesetzte Symbol, gewöhnlich Formel genannt, HO ausgedrückt, worin H den Werth = 1 hat und O die Gewichtsmenge Sauerstoff bezeichnet, welche mit einem Gewichtstheile Wasserstoff zu Wasser sich verbindet, also 8. Diejenige Quantität eines anderen Körpers nun, welche in der Formel HO das Glied H = 1 oder das Glied O = 8 vertreten kann, stellt das Aequivalent, d. h. die in chemischer Beziehung einem Gewichtstheile Wasserstoff oder 8 Gewichtstheilen Sauerstoff gleichwerthige Menge dieses Körpers dar, und wird ebenfalls durch den ersten, oder ersten und zweiten, oder ersten und dritten Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens bezeichnet. Z. B. SO, unterschwefelige Säure, worin S = 16 Gewichtstheile Schwefel in Bezug auf O oder 8 Gewichtstheile Sauerstoff gleichwerthig ist H oder einem Gewichtstheile Wasserstoff; ferner HS, Schwefelwasserstoff, worin S = 16 Gewichtstheilen Schwefel in Bezug auf H oder einem Gewichtstheile Wasserstoff gleichwerthig ist O oder 8 Gewichtstheilen Sauerstoff. Dasselbe ist mit ClO und HCl der Fall, worin Cl, das Symbol für Chlor, den Werth von 35,5 hat, welche Zahl daher das Aequivalent des Chlors ausdrückt. Aus der Verbindung HCl kann der Wasserstoff durch Zink ausgetrieben werden, wodurch die Verbindung ZnCl entsteht, in welcher Formel Zn die Gewichtsquantität Zink bezeichnet, die einem Gewichtstheile Wasserstoff (= H) gleichwerthig ist. Diese aber beträgt 32,53, und es stellt folglich diese Zahl die Aequivalentzahl des Zinks dar, u. s. w.

[illegible]

Ganz allgemein ausgesprochen nennt man demnach Aequivalente: die relativen Gewichtsmengen, in denen die Körper in chemischen Verbindungen einander vertreten können, ausgedrückt in Zahlen, welche je nach der angenommenen Grundzahl zwar verschieden sein können, deren Verhältnisse aber zu einander als von der Natur gegeben unveränderlich sind.

Die nachstehende Tabelle giebt in alphabetischer Reihenfolge eine Uebersicht der gebräuchlichen Zeichen für die gegenwärtig bekannten 65 Grundstoffe und der für dieselben auf dem Wege des Experimentes ermittelten Aequivalentzahlen, wobei, wie im Obigen angeführt, H = 1 angenommen ist. Viele Schriftsteller nehmen nach dem Vorgange von J. J. Berzelius (geboren am 20. August 1779 zu Wasserlösa im Kirchspiel Wäfversunda in Ostgothland, gestorben zu Stockholm am 7. September 1848), welcher sich überhaupt um die Feststellung der chemischen Werthe der Elemente durch zahlreiche, eine für alle Zeiten bewundernswerthe Genauigkeit darbietende Versuche das grösste Verdienst erworben hat, das Aequivalent des Sauerstoffs als Ausgangspunkt an, bezeichnen es mit O und geben ihm den Werth = 100. In solchem Falle wird aber H den Werth 12,5 haben und somit alle auf den Wasserstoff als Einheit sich beziehenden Aequivalentzahlen durch Multiplication mit 12,5 sich in die Aequivalentzahlen verwandeln lassen, denen O = 100 zum Grunde liegt.

einstimmende ist. Die Thonerde zeigt sich jedoch niemals isomorph mit einem Oxyde von der Formel MO (wenn M irgend ein basisches Metall bedeutet), wohl aber mit Oxyden, deren Zusammensetzungsweise unzweifelhaft der Formel M^2O^3 entspricht, so mit Eisen-, Mangan- und Chromoxyd. Giebt man daher in Rücksicht hierauf dem Alumiumoxyd die Formel Al^2O^3, so ergiebt sich für Alumium die Aequivalentenzahl 13,68, denn

$$46{,}73 : 53{,}27 = 12 : 13{,}68.$$

Daraus, dass noch keine Verbindung aus 13,68 Alumium und 8 Sauerstoff bekannt ist, kann kein Einwand gegen die Richtigkeit dieser Aequivalentenzahl des Aluminiums abgeleitet werden. So viel ist aber gewiss, dass, wenn irgendwie ein sauerstoffärmeres Alumiumoxyd noch entdeckt werden sollte, dieses jedenfalls eine den obigen Verhältnissen entsprechende Zusammensetzung haben wird. Die Zusammensetzung des unlängst entdeckten Chromoxyduls ist ein Beweis dafür.

und der zusammengesetzten Körper in Betracht kommen.

Was von den einfachen Körpern, den Radicalen gilt, gilt auch von den zusammengesetzten, den Säuren und Basen; es entspricht das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers nicht immer der Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile, in der kleinsten ganzen Zahl ausgedrückt, wenn diese Summe nicht die ganze Menge von dem zusammengesetzten Körper einschliesst, welche erfordert wird, um ein Aequivalent eines anderen gleichartig wirksamen zusammengesetzten Körpers in irgend einer Verbindung zu vertreten. So entspricht die Zusammensetzung der unterschwefeligen Säure zwar den Verhältnissen S + O, d. h. 16 Gewichtsth. Schwefel auf 8 Gewichtsth. Sauerstoff, deren Aequivalent aber der Formel S^2O^2, denn 48 Gewichtsth. unterschwefeliger Säure sind erforderlich, um gegen 47,2 Gewichtsth. Kaliumoxyd = KO, 40 Gewichtstheile Schwefelsäure = SO^3, zu vertreten.

Was man unter mehrsäurigen Basen und mehrbasischen Säuren versteht.

Nicht immer verbinden sich übrigens Säuren und Basen nach gleichen Aequivalenten zu normalen Salzen, sondern es hängt die Anzahl von Säure-Aequivalenten, welche mit einem Aequivalent Base zu einem solchen Salze sich vereinigen, von der Anzahl von Sauerstoff-Aequivalenten in einem Aequivalent Base ab. Die Thonerde und das Eisenoxyd, welche dem Obigen zufolge 3 Aequivalente Sauerstoff enthalten, nehmen auch in ihren normalen Salzen 3 Aequivalente Säure auf, und es muss daher die Zusammensetzung der normalen schwefelsauren Thonerde durch die Formel $Al^2O^3 3SO^3$, die des schwefelsauren Eisenoxyds durch $Fe^2O^3 3SO^3$ dargestellt werden. Eisenoxyd und Thonerde sind demnach mehrsäurige Basen, d. h. Basen, welche in ihren normalen Salzen mehr als 1 Aequivalent Säure aufnehmen. Andererseits giebt es auch mehrbasische Säuren, d. h. Säuren, deren normale Salze mehrere Aequivalente Base enthalten. So sind in den normalen phosphorsauren Salzen mit 1 Aequivalent Säure (PO^5) 3 Aequivalente Base verbunden, welche von ein-, zwei- oder dreierlei Art sein kann. Man bezeichnet daher die Phosphorsäure als eine dreibasische Säure.

§ 49. Verschieden von den chemischen Aequivalenten, doch zu diesen in unverkennbaren, obwohl noch nicht hinreichend erkannten Beziehungen stehend, sind die thermischen, womit im Allgemeinen die in Zahlen ausgedrückten verschiedenen Gewichtsmengen verschiedener Elemente be-

Beziehungen zwischen chemischen Aequivalenten und Wärmecapacität.

zeichnet werden, welche zur Erhöhung ihrer Temperatur um eine gleiche Anzahl von Wärmegraden eine gleiche Wärmequantität erfordern. Unter allen Elementen, welche bis jetzt auf ihre Wärmecapacität untersucht worden sind, besitzt aber der Wasserstoff, im umgekehrten Verhältniss zu seinem chemischen Aequivalente, welches, wie früher erwähnt, das kleinste ist, die grösste Wärmecapacität. Es beträgt nämlich dessen specifische Wärme, die des Wassers = 1 gesetzt, 3,294. Wird nun diese Zahl durch die specifische Wärme der übrigen Elemente, soweit sie mit einiger Sicherheit erforscht ist, dividirt, so erhält man als Product Zahlen, welche entweder sehr nahe mit den chemischen Aequivalentenzahlen übereinstimmen, oder halb oder doppelt so gross sind, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, deren erste Spalte die Namen der Elemente, die zweite deren Wärmecapacität für gleiche Gewichte (specifische Wärme), die Wärmecapacität des Wassers = 1,000 gesetzt, die dritte das Product der specifischen Wärme der betreffenden Elemente in die des Wasserstoffs, die vierte endlich die chemischen Aequivalente nach S. 73 enthält.

Thermische Aequivalente der Elemente.

Antimon	0,0508	64,84	120,0.
Arsen	0,0814	40,46	75,2.
Blei	0,0314	104,93	103,7.
Brom	0,1350	24,40	80,1.
Eisen	0,1138	28,94	28,0.
Gold	0,0324	100,00	197,0.
Iod	0,0541	63,75	127,0.
Iridium	0,0368	89,51	98,7.
Kadmium	0,0567	58,09	55,8.
Kobalt	0,1070	30,80	30,0.
Kohlenstoff { Kohle	0,2415	13,64	6.
Kohlenstoff { Diamant	0,1469	22,42	
Kohlenstoff { Graphit	0,2019	16,30	
Kupfer	0,0951	34,60	30,0.
Mangan	0,1441	22,86	27,6.
Molybdän	0,0722	45,62	46,0.
Nickel	0,1082	30,44	29,0.
Palladium	0,0593	50,55	53,3.
Phosphor	0,1887	17,45	31,0.
Platin	0,0324	101,66	98,7.
Quecksilber	0,0333	98,92	100,0.
Sauerstoff	0,2361	14,00	8.
Schwefel	0,2026	16,25	16.
Selen	0,0837	39,35	39,7.
Silber	0,0570	57,79	108.
Stickstoff	0,2754	11,96	14.
Tellur	0,0515	64,00	64,2.
Wasserstoff	3,2940	1,00	1.
Wismuth	0,0308	106,94	104.
Zink	0,0955	34,50	32,53.
Zinn	0,0562	58,60	58,9.

Beziehungen zwischen chemischen Aequivalenten und specifischer Wärme.

Diese Thatsache wurde zuerst von Dulong und Petit beobachtet, indem sie bei einer Anzahl von Elementen, deren Wärmecapacität sie ermittelten, fanden, dass man stets eine nahe constante Zahl (im Mittel 3,2) erhält, wenn man das Aequivalentengewicht dieses Elementes mit ihrer specifischen Wärme multiplicirt. Sie brachten dies in Zusammenhang mit der atomistischen Theorie, und stellten die Ansicht auf, dass die specifische Wärme der Atome eine gleiche sei, oder, mit anderen Worten, dass die Atome der Elemente, wie verschieden auch die ihre

relativen Gewichte ausdrückenden Werthe seien, bei Mittheilung derselben Wärmemenge eine gleiche Temperaturerhöhung erfahren. Diese Untersuchungen sind besonders durch Regnault weiter ausgeführt und von ihm aus den Resultaten seiner Versuche gefolgert worden, dass die specifischen Wärmen der chemischen Aequivalente der Elemente entweder gleich, oder aber Multipla nach ganzen Zahlen von der kleinsten specifischen Wärme sind, dass somit die thermischen Aequivalente mit den chemischen entweder übereinstimmen, oder nur den halben Werth u. s. w. dieser letzteren haben. Die obige Tabelle bietet zwar erhebliche Abweichungen von der genauen Folgerichtigkeit dieses Gesetzes dar, berücksichtigt man aber die grossen Abstände, welche zwischen den chemischen Aequivalenten vieler Elemente stattfinden, gegen welche jene Abweichungen doch immer nur klein genannt werden müssen, und ferner die grossen Schwierigkeiten, die sich der Feststellung von genauen, von allen fremden Einflüssen corrigirten specifischen Wärmen entgegenstellen, so kann aus diesen Differenzen nicht wohl ein gültiger Einwand gegen die Statthaftigkeit jener Folgerung Regnault's erhoben werden; doch würde es zur Zeit noch ungerechtfertigt sein, die chemischen Aequivalente mit den thermischen dadurch in nähere Uebereinstimmung zu bringen, dass man jene, wo sie doppelt so gross, halbirte u. s. w. Jedenfalls ist aber in der specifischen Wärme ein weiteres Mittel der Controle bei Bestimmung der Aequivalentenzahl gegeben. So musste die durch Regnault ermittelte specifische Wärme des Wismuths = 0,03084 entscheidend sein für die schliessliche Annahme, dass die chemische Constitution des Wismuthoxydes der Formel Bi^2O^3 und nicht der Formel BiO entsprechend sei, dass somit das Aequivalent des Wismuths nicht zu 72, sondern zu 104 oder 208 angenommen werden müsse.

Faraday's elektrolytisches Gesetz.

§ 50. Endlich ist noch der von Faraday entdeckten Thatsache (elektrolytisches Gesetz) zu erwähnen, dass derjenige elektrische Strom, welcher die Zerlegung (Elektrolyse) von einem Aequivalente Wasser zu bewirken vermag, auch im Stande ist, von jedem andern binär zusammengesetzten Körper, der vom elektrischen Strome durchströmt wird, ebenfalls ein Aequivalent zu zersetzen, oder, was dasselbe ist, dass die durch die elektrischen Ströme abgeschiedenen Gewichtsmengen der heterogenen Bestandtheile zusammengesetzter Körper sich wie die chemischen Aequivalente verhalten, dass somit die elektrochemischen Aequivalente der Elemente mit den chemischen zusammenfallen. In der That, wenn derselbe Strom durch vier Zerlegungszellen geleitet wird, von denen die erste Wasser, die zweite Chlorsilber, die dritte Chlorblei, die vierte Chlorzinn, jedes aber im flüssigen Zustande, enthält, so verhalten sich die Quantitäten Wasserstoff, Silber, Blei, Zinn, welche von den vier negativen Polen ausgeschieden werden, wie 1 : 108 : 103,6 : 57,9, während an den positiven Polen Sauerstoff und Chlor, und zwar in dem Verhältnisse von 8 : 35,5, ausgeschieden werden. Aehnliche Thatsachen sind auch für viele zusammengesetzte Körper zweiter Ordnung (Salze) dargethan. Hiermit in Uebereinstimmung steht auch ein zweiter, ebenfalls von Faraday aufgestellter Erfahrungssatz, demzufolge die Elektrizitätsmenge, deren 1 Aeq. eines Elektrolyts zur Zersetzung bedarf, derjenigen gleich ist, welche 1 Aeq. desselben bei seiner galvanischchemischen Zersetzung durch wägbare Stoffe entwickelt. Wirklich wird auch bei Anwendung einer con-

stanten Batterie mit amalgamirtem Zink auf 1 Aeq. (9 Th.) zersetztes Wasser sehr nahe genau 1 Aeq. Zink (32,53 Theile) aufgelöst.

Gesetze für die Rechtschreibung der chemischen Formeln.

§ 51. Was die Reihenfolge der Zeichen in den Symbolen für zusammengesetzte Körper anlangt, so ist man darin übereingekommen, den Radicalen oder überhaupt den passiven (electropositiven) Bestandtheilen die erste Stelle einzuräumen, und zwar gilt dies sowohl für die Zusammensetzungen erster, als auch für die Zusammensetzungen zweiter Ordnung. So besteht z. B. die reinste Schwefelsäure aus 1 Aequivalent Schwefel und 3 Aequivalenten Sauerstoff und wird, da der Schwefel darin das positive Element ist, ausgedrückt durch SO^3. Die concentrirteste Schwefelsäure des Handels ist eine chemische Zusammensetzung zweiter Ordnung, nämlich Schwefelsäurehydrat, worin das Wasser die Stelle der Base, also des passiven Bestandtheils eines schwefelsauren Salzes vertritt, es wird folglich ausgedrückt durch $HOSO^3$, welche entweder ohne alle Trennung nebeneinander, oder durch ein Komma getrennt $= HO, SO^3$, geschrieben werden. Eine ähnliche Verbindung ist das sogenannte Aetzkali, Kaliumoxydhydrat, da aber darin das Wasser die Stelle der Säure, also des activen (electronegativen) Elements vertritt, so steht es in der zweiten Stelle und das Ganze wird durch KO HO oder KO, HO ausgedrückt. Bei Zusammensetzungen dritter und vierter Ordnung werden der grösseren Deutlichkeit und leichteren Uebersicht wegen die einzelnen Glieder zweiter Ordnung durch das Zeichen + oder auch durch Kommata getrennt. So wird die Zusammensetzung des Kalifeldspathes (kieselsaures Kali mit kieselsaurer Thonerde) ausgedrückt durch $KO\,SiO^3 + Al^2O^3 3\,SiO^3$, die des Kali-Alauns (schwefelsaures Kali, schwefelsaure Thonerde und Krystallwasser) durch $KO\,SO^3 + Al^2O^3 3\,SO^3 + 24HO$. Das gelbe Blutlaugensalz ist $2KCy + FeCy + 3HO$, d. h. eine Verbindung aus 2 Aeq. Cyankalium, 1 Aeq. Eisencyanür und 3 Aeq. Krystallwasser.

Abgekürzte chemische Zeichenschrift.

Damit bei sehr complicirten Zusammensetzungen die Formel nicht allzulang ausfalle und deren Uebersichtlichkeit dadurch nicht beeinträchtigt werde, werden nicht selten nach dem Vorgange von Berzelius in der chemischen Zeichenschrift für die am häufigsten wiederkehrenden Elemente (Sauerstoff, Schwefel) einige leicht verständliche Abkürzungen angewandt. So bezeichnet Berzelius die Sauerstoffäquivalente der Oxyde und Säuren durch Punkte, die des Schwefels, wo derselbe die Rolle des Sauerstoffs spielt, durch Kommata über dem Zeichen des anderen Elements. Demzufolge ist die abgekürzte Formel des Alauns $\dot{K}\,\dddot{S}$, $\dddot{\overline{Al}}{}^2\,3\,\dddot{S}$, $24\dot{H}$, des Schwefelwasserstoffs $\acute{H}$, des Zinnobers $\acute{Hg}$ u. s. w.

Classification der chemischen Elemente.

§ 52. Die chemischen Elemente, deren wir gegenwärtig etwa 65 kennen, zerfallen zunächst in zwei Hauptabtheilungen, deren eine diejenigen umfasst, welche in Betreff ihres chemischen Verhaltens dem Sauerstoff, die zweite die, welche in gleicher Beziehung dem Wasserstoff am nächsten stehen. Die ersteren können daher als Oxygenoïde (sauerstoffähnliche),

die letzteren als Hydrogenoïde (wasserstoffähnliche Elemente) bezeichnet werden.

Die Oxygenoïde und deren Verbindungen.

I. Die Oxygenoïde bilden zwei Unterabtheilungen, nämlich

A. absolute oder ausschliessliche Oxygenoïde, welche in allen Verbindungen, die sie mit anderen Elementen eingehen, immer als actives (formendes) Princip sich verhalten, daher auch einer Vereinigung unter einander nicht fähig sind. Es gehören dahin:

1. Sauerstoff *(Oxygenium)* = O = 8 oder 100;
2. Fluor *(Fluorium)* = F = 18,8 oder 237.

Der Sauerstoff bildet mit den Hydrogenoïden:

Sauerstoffsäuren *(Oxyacida)*, z. B. Kieselsäure, *Acidum silicicum* = SiO^3;

Sauerstoffbasen *(Oxyda)*, z. B. Kaliumoxyd, *Oxydum kalicum* = KO;

Sauerstoffsalze *(Oxysalia)*, z. B. kieselsaures Kali, *Silicas kalicus* = $KO\,SiO^3$.

Mit Wasserstoff giebt Sauerstoff ein neutrales Oxyd, das Wasser = HO, welches mit Sauerstoffsäuren gleich einer Basis (z. B. $HO\,SO^3$), mit Sauerstoffbasen gleich einer Säure (z. B. KO HO) sich verbindet (vgl. S. 50).

Das Fluor bildet mit Hydrogenoïden:

Fluorsäuren *(Fluorida)*, z. B. Fluorkieselsäure, *Fluoridum silicicum* = SiF^3;

Fluorbasen *(Fluoreta)*, z. B. Fluorkalium, *Fluoretum kalicum* = KF;

Fluorsalze *(Fluosalia)*, z. B. Fluorkieselsaures Kali, *Fluosilicas kalicus* = $3KF\,2SiF^3$.

Mit Wasserstoff giebt Fluor eine Säure, Fluorwasserstoffsäure, *Fluoridum hydricum*, HF, welche mit Fluorkieselsäure zu einer Doppelsäure = $3HF\,2SiF^3$, *Fluosilicas sesqui-fluo-hydricus s. Acidum fluo-hydrico-silicicum*, gewöhnlich Kieselfluorwasserstoffsäure genannt, sich vereinigt, aus deren Einwirkung auf oxydirte Basen eine Reihe von eigenthümlichen Fluorsalzen hervorgeht, z. B. $3HF\,2SiF^3 + 3KO = 3HO + 3KF\,2SiF^3$, d. h. Kieselfluorkalium, *Fluosilicas sesqui-kalicus s. Kalium fluo-silicicum*.

B. amphotere Oxygenoïde, d. h. Säureerzeuger, welche dem Sauerstoff gegenüber als Radicale sich verhalten. Es gehören dahin:

3. Schwefel *(Sulfur)*, S = 16 oder 200;
4. Selen *(Selenium)*, Se = 39,7 oder 495,28;
5. Tellur *(Tellurium)*, Te = 64,2 oder 801,76;
6. Chlor *(Chlorum)*, Cl = 35,5 oder 443,28;
7. Brom *(Bromum)*, Br = 80 oder 1000;
8. Iod *(Iodum)*, I = 127 oder 1586;

Die drei ersten, welche sehr viel Uebereinstimmendes in ihren chemischen Verhältnissen darbieten, werden auch mit dem Collectivnamen

Thionide.

Thionide bezeichnet. Sie liefern mit Sauerstoff je zwei gleichmässig

zusammengesetzte Säuren, nämlich SO^2 und SO^3, SeO^2 und SeO^3, TeO^2 und TeO^3, mit Wasserstoff je eine Säure, worin der Wasserstoff als Radical sich verhält, also: Thionide.

Schwefelwasserstoffsäure, *Sulfidum hydricum* oder *Acidum sulfhydricum* = HS;

Selenwasserstoffsäure, *Selenidum hydricum* oder *Acidum selenhydricum* = HSe;

Tellurwasserstoffsäure, *Telluridum hydricum* oder *Acidum tellurhydricum* = HTe,

mit Kalium und den übrigen Alkalimetallen je eine Base mit alkalischer Reaction, z. B.:

Schwefelkalium, *Sulfuretum kalicum,* KS;
Selenkalium, *Selenietum kalicum,* KSe;
Tellurkalium, *Telluretum kalicum,* KTe,

welche mit den vorhergehenden und anderen ähnlichen Verbindungen zu Schwefelsalzen *(Sulfosalia)* u. s. w. sich vereinigen, z. B.:

Schwefelwasserstoffsaures Schwefelkalium, *Sulfhydras kalicus,* KS, HS;

Selenwasserstoffsaures Selenkalium, *Selenhydras kalicus,* KSe, HSe;

Tellurwasserstoffsaures Tellurkalium, *Tellurhydras kalicus,* KTe, HTe.

Die drei letzteren bilden unter dem Namen Chloroide oder auch Halogene eine ähnliche Trias. Sie gehen mit Sauerstoff verschiedene Sauerstoffverbindungen ein, in welchen der Sauerstoff auf 1 Aeq. Radical zu 1, 3, 5 und 7 Aeq. enthalten ist, z. B. ClO (unterchlorige Säure, *Acidum hypochlorosum*), ClO^3 (chlorige Säure, *Acidum chlorosum*), ClO^5 (Chlorsäure, *Acidum chloricum*), ClO^7 (Ueberchlorsäure, *Acidum hyperchloricum*). — Mit Wasserstoff liefern sie je eine Säure, worin Wasserstoff als Radical sich verhält, nämlich: Chloroide.

Chlorwasserstoffsäure, *Chloridum hydricum s. Acidum chlorhydricum* = HCl;

Bromwasserstoffsäure, *Bromidum hydricum s. Acidum bromhydricum* = HBr;

Iodwasserstoffsäure, *Iodidum hydricum s. Acidum iodhydricum* = HI.

Mit Kalium und den anderen Alkalimetallen geben sie je eine vollkommen neutrale, salzähnliche (daher der Name: Halogene) Verbindung, welche mit den vorhergehenden keine Vereinigung eingehen, z. B.:

Chlorkalium, *Chloretum kalicum* = KCl,
Bromkalium, *Brometum kalicum* = KBr,
Iodkalium, *Iodetum kalicum* = KI,

sich aber doch mit gewissen anderen Chloriden, Bromiden und Iodiden mit metallischer Basis zu einer Art Chlor-, Brom- und Iodsalzen verbinden, so z. B. Chlor-, Brom- und Iodkalium mit Goldchlorid, Goldbromid und Goldiodid, nämlich:

Chlorgoldsaures Chlorkalium, *Chlorauras kalicus* = KCl, $AuCl^3$;
Bromgoldsaures Bromkalium, *Bromauras kalicus* = KBr, $AuBr^3$;
Iodgoldsaures Iodkalium, *Iodaurus kalicus* = KI, AuI^3.

Die Hydrogenoïde und deren Verbindungen.

II. Die Hydrogenoïde verhalten sich den Oxygenoïden gegenüber stets passiv, treten niemals als Säuren- und Basenerzeuger auf, geben vielmehr Radicale für Säuren und Basen ab. Bei der Zersetzung ihrer binären Verbindungen durch den elektrischen Strom werden sie am negativen Pol abgeschieden, daher die für dieselben auch übliche Bezeichnung: electropositive Elemente. Sie zerfallen ebenfalls in zwei Abtheilungen, nämlich in Metalloïde und Metalle. — Die Metalle, deren Anzahl sehr gross ist, sind besonders durch mehrere gemeinsame physikalische Eigenthümlichkeiten ausgezeichnet. Diese sind: Undurchsichtigkeit sowohl im festen, als auch im flüssigen Zustande, dadurch bedingter eigenthümlicher Glanz (Metallglanz), grosse Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität und Beibehaltung dieser Eigenthümlichkeiten in den Verbindungen, welche sie unter einander eingehen und die gewöhnlich Legirungen genannt werden. — Die Metalloïde (metallähnliche Elemente) ermangeln dieser Eigenschaften, oder wo die eine oder die andere sich vorfindet, ist es nur in sehr untergeordnetem Grade oder unter gewissen besonderen Verhältnissen, wie z. B. beim Kohlenstoff, welcher als Graphit und Coaks Wärme- und Elektrizitätsleiter ist. Die Metallähnlichkeit der Metalloïde tritt ganz besonders und allgemein in dem chemischen Verhalten hervor.

Metalloïde.

C. Die Metalloïde sind:

9. Phosphor (*Phosphorus*) = P = 31 oder 388;
10. Bor (*Borum*) = B = 11 oder 136,4;
11. Kiesel (*Silicium*) = Si = 22,3 oder 277,77;
12. Wasserstoff (*Hydrogenium*) = H = 1 oder 12,5;
13. Kohlenstoff (*Carbogenium*) = C = 6 oder 75;
14. Stickstoff (*Nitrogenium*) = N = 14 oder 177.

Die drei letzteren bilden die wesentliche Grundlage der organischen Körper und können in Beziehung hierauf als organogene Metalloïde bezeichnet werden; auch gehen aus ihrer Vereinigung unter einander die zahlreichen zusammengesetzten Radicale hervor, von denen manche in ihrem chemischen Verhalten der einen oder der anderen Art von chemischen Elementen ganz und gar nachahmen, so Cyan den amphoteren Oxygenoiden, Ammonium den metallischen Hydrogenoiden. Phosphor, Bor und Kiesel dagegen sind vorzugsweise Bestandtheile von Mineralsubstanzen und könnten daher wohl oryktogene Metalloïde genannt werden. — Sämmtliche liefern mit Sauerstoff keine Basen, sondern nur saure und neutrale Oxyde.

Metalle.

D. Die Metalle zerfallen zunächst in drei Unterabtheilungen, nämlich:

a) Alkalimetalle, d. h. alkalische Oxyde bildende Metalle. Sie zersetzen das Wasser schon bei niederer Temperatur, verwandeln sich dabei in Oxydhydrate, welche im Wasser gelöst bleiben und demselben alkalische Reactionen ertheilen, d. h. die Eigenschaft, rothen Lackmus zu bläuen, Veilchen-

Verhaltens ihrer mit Säuren zu Salzen verbundenen basischen Oxyde zu Schwefelwasserstoff in folgende Untergruppen:

Unedele Metalle.

αα. **Unedele Metalle**, deren Oxyde auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoff unter keiner Bedingung in Schwefelmetalle verwandelt werden. Es gehören dahin:

32. Cer (*Cerium*) = Ce = 47,3 oder 590;
33. Lanthan (*Lanthanum*) = La = 47 oder 588;
34. Didym (*Didymium*) = Di = 49,6 oder 620;
35. Titan (*Titanum*) = Ti = 24,1 oder 301,5;
36. Tantal (*Tantalum*) = Ta = 92 oder 1150;
37. Niob (*Niobium*) = Nb = ?
38. Chrom (*Chromium*) = Cr = 26,3 oder 329.

ββ. **Unedele Metalle**, deren Oxyde auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoff nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden, wenn die Lösung ein Uebermaass an Mineralsäure enthält. — Es gehören dahin:

39. Vanad (*Vanadium*) = Vd = 68,7 oder 856,9;
40. Mangan (*Manganum*) = Mn = 27,6 oder 344,7;
41. Eisen (*Ferrum*) = Fe = 28 oder 350;
42. Kobalt (*Cobaltum*) = Co = 30 oder 375;
43. Nickel (*Niccolum*) = Ni = 29 oder 362,5;
44. Uran (*Uranium*) = U = 60 oder 750;
45. Zink (*Zincum*) = Zn = 32,5 oder 406,6;
46. Indium (*Indium*) = In = 37,2 oder 465.

γγ. **Unedle Metalle**, deren Oxyde auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden, gleichviel, ob die Lösung neutral ist, oder ein geringes Uebermaass von Säure oder Alkali enthält. Es gehören dahin:

47. Cadmium (*Cadmium*) = Cd = 55,8 oder 696,77;
48. Kupfer (*Cuprum*) = Cu = 31,7 oder 395,6;
49. Blei (*Plumbum*) = Pb = 104 oder 1296;
50. Thallium (*Thallium*) = Tl = 204 oder 2550;
51. Wismuth (*Bismuthum*) = Bi = 104 oder 1300;
52. Zinn (*Stannum*) = Sn = 58,9 oder 735,3;
53. Wolfram (*Wolframium*) = W = 92 oder 1150,78;
54. Molybdän (*Molybdaenum*) = Mo = 46 oder 574,8;
55. Antimon (*Stibium*) = Sb = 120 oder 1500;
56. Arsen (*Arsenium*) = As = 75,2 oder 940;
57. Osmium (*Osmium*) = Os = 99,6 oder 1245;
58. Ruthenium (*Ruthenium*) = Ru = 52,1 oder 651.

Edele Metalle.

β. **Edele Metalle**, d. h. Erzmetalle, welche beim Erhitzen bei Luftzutritt entweder gar nicht oder doch nur schwierig sich oxydiren und, einmal oxydirt, durch stärkeres Erhitzen ohne Beihilfe eines substantiellen Reductionsmittels desoxydirt werden können. Es sind deren 7, nämlich:

59. Rhodium (*Rhodium*) = Rh = 52,2 oder 652;

Viele zusammengesetzte Körper sind durch Wärme,

oder nicht flüchtige, zum Unterschiede von denen, die durch die Hitze entweder keine Entmischung erleiden, oder, bevor diese eintritt, bei allmäliger Erhitzung in einen Dampf übergehen, aus welchem an kalter Stelle der ursprüngliche Körper unverändert sich regenerirt. Solche Körper werden flüchtige oder verflüchtigbare genannt. Es giebt übrigens auch unter letzteren nur wenige, welche der umwandelnden Einwirkung einer hinreichend hochgesteigerten Temperatur zu widerstehen vermögen. Ist es doch in neuester Zeit gelungen, durch die Hitze des schmelzenden Platins das Wasser in seine Bestandtheile zu zerlegen. Es ist daher wohl denkbar, dass, wie in sehr niederen (vgl. S. 15), so auch in für uns unmessbaren hohen Temperaturen keine chemische Verbindung mehr stattfindet, und Körper, welche unter den gewöhnlichen Verhältnissen die stärkste Anziehung zu einander äussern, sich nebeneinander in einem und demselben Raume würden befinden können, ohne auf einander zu wirken. So waren unstreitig die Bestandtheile des Erdkörpers zu einer Zeit, wo er eine ausserordentlich hohe Temperatur besass, in ganz anderer Weise geordnet als gegenwärtig, und möglicherweise mochten viele ursprünglich in Dampfform ausser aller chemischen Verbindung neben einander bestehen, wie zur Zeit noch die wesentlichen Gemengtheile der Atmosphäre, und erst mit dem Sinken der Temperatur trat allmälig Verdichtung und chemische Wechselwirkung ein.

andere durch Wasser zersetzbar.

Nicht minder als der feurig-flüssige Zustand ist auch der wässerig-flüssige der Umwandlung chemischer Zusammensetzungen in hohem Grade förderlich. Unterschwefeligsaures Silberoxyd, mit Wasser angerührt, verwandelt sich sehr schnell in Schwefelsilber und Schwefelsäure ($AgOS^2O^2 = AgS + SO^3$); cyansaures Kali, in Wasser gelöst, verwandelt sich in zweifach kohlensaures Kali und Ammoniak ($KO,C^2NO + 3HO = KO\,2CO^2 + NH^3$); cyansaures Ammoniumoxyd verwandelt sich in Wasser allmälig in Harnstoff ($NH^4O, C^2NO = C^2N^2H^4O^2$).

§ 56. Ganz besonders sind aber solchen vom Wasser begünstigten Umwandlungen gewisse in Thieren und Pflanzen ausserordentlich verbreitete Producte von sehr complicirter Zusammensetzung unterworfen, welche man gewöhnlich unter dem Namen Proteïn- oder auch albuminöse Substanzen begreift. Ihre Elementarbestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Im feuchten Zustande sich selbst überlassen, verfallen diese Substanzen einer immer weiter um sich greifenden Umänderung, gehen unter Aushauchung übelriechender Producte in Fäulniss über und lösen sich allmälig vollständig in einfachere Verbindungen (Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, Kohlenwasserstoff, Schwefelwasserstoff) auf, welche, weil mehrentheils verflüchtigbar, in die Atmosphäre übergehen und hier, wenn sie oxydirbar sind, endlich der oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs unterliegen. Sehr merkwürdig ist es hierbei, dass diese Körper den eigenen Entmischungszustand sehr leicht auch auf andere, an und für sich der Fäulniss nicht fähige Stoffe übertragen, wenn sie neben diesen in dem Medium, innerhalb welchem die Fäulniss vor sich geht, sich befinden, und zwar gleichviel, ob sie ursprünglich gleichzeitig vorhanden sind (wie im Traubensafte, im Harn, in der Milch), oder nachträglich zugesetzt werden (wie bei der Bierwürze, der Branntweinmaische). Man nennt solchen secundären Vorgang gewöhnlich Gährung, den dieselbe hervorrufenden Körper Gährmittel oder Ferment, und unterschei-

verschiedenen Modificationen, welche sie bei abweichender Art
nents und abweichenden äusseren Verhältnissen, besonders in der
itur, dem Zutritte oder Abschlusse der Luft, erfahren, für den
chen, wie für den ausübenden Chemiker von höchster Wichtigkeit.
ihrt dem ersteren nicht selten eine richtige Einsicht in die wahre
ensetzungsweise vieler organischer Stoffe (z. B. beim Amygdalin,
licin), und giebt dem letzteren die Mittel an die Hand, mannig-
Producte sich zu verschaffen, welche entweder natürlich gar nicht
ist), oder nur in unzureichender Menge (z. B. Traubenzucker) sich
1.

Repro-duction der Fermente.

e andere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der in Entmischung
en Gährungserreger oder Fermente besteht darin, dass sie, mit
n Substanzen, aus denen sie entstehen, oder ähnlichen, welche
r noch in unverletztem Zustande befinden, wenn auch in noch so
Menge in Berührung gebracht, in diesen in äusserst kurzer Zeit
n oder einen ähnlichen Zustand der Entmischung und demnach
ne Reproduction hervorrufen. Hefe, der Bierwürze zugesetzt, ver-
in dieser sehr bald weinige Gährung und Hefebildung. Fauliges
it frischem Blut in Berührung gebracht, veranlasst die Fäulniss
teren in viel kürzerer Zeit, als es ohnedem geschehen wäre, ja
nter Verhältnissen, unter denen sie sich ohne solche Berührung
zeigt haben würde, daher die nothwendige grosse Vorsicht beim
von Leichnamen. Aehnlich verhält es sich mit Obst, Fleisch,
a., wenn bereits angegangene Stücke mit den übrigen in Berüh-
iben.

Die atmosphärische Luft leitet in vielen Fällen die Fäulniss ein.

en ganz besondern Einfluss auf das Beginnen der Entmischung
nissfähigen Substanzen hat nächst der Feuchtigkeit noch die Luft
htiger der atmosphärische Sauerstoff. Alle Pflanzensäfte und thie-
Flüssigkeiten, so wie mit Wasser durchdrungene Theile von Pflan-
Thieren, welche mit der Luft in Berührung, wenn auch nur
gehend, gebracht werden, nehmen Sauerstoff daraus auf; die Ent-
g, welche bei ursprünglichem Ausschluss der Luft entweder gar
ler erst nach viel längerer Zeit eingetreten sein würde, wird hier-
ingeleitet und dauert in den meisten Fällen auch dann fort, wenn

Nahrungsmitteln, die unter den gewöhnlichen Verhältnissen so leicht dem Verderben unterliegen, bedingt. Ausserdem kommt aber auch gewissen ponderabilen Stoffen eine fäulnisswidrige (antiseptische) Wirksamkeit zu, wovon man nicht selten in der Haushaltung, der Technik und Industrie Anwendung macht, so dem Salz (daher das Einsalzen und Einpökeln), dem Zucker (daher das Candiren), dem Kreosot oder überhaupt den brenzlichen Stoffen (daher das Räuchern), dem Quecksilberchlorid, daher dessen Anwendung zur Conservirung des Holzes (Kyanisiren), der Leichname (Einbalsamiren). Die letztere Substanz ist übrigens ein sehr starkes Gift und erfordert demnach grosse Vorsicht.

Contagien.

Wenn, wie wohl zuweilen der Fall, die Wirksamkeit gewisser Fermente eine so weit greifende ist, dass sie in anderen Körpern auch unter Verhältnissen eine Entmischung hervorrufen, wo solche normaler Weise nicht eintreten würde, so nennt man sie **Contagien** oder auch **Ansteckungsstoffe**. Das Blattercontagium, das sogenannte Wurst- und Käsegift, das kranke thierische Blut, die Leichenjauche sind Stoffe der Art, und die Infection durch dieselben hat nicht selten für den Inficirten die schlimmsten Folgen nach sich gezogen. Chlor ist aber das kräftigste Zerstörungsmittel aller dieser Contagien, daher die Anwendung von Chlorwaschungen und Chlorräucherungen.

Das Auftreten von Organismen in faulenden Substanzen.

Die Stätte oder der Herd, innerhalb welchem die Fäulniss oder Gährung vor sich geht, zeigt sich gewöhnlich besonders günstig für die Entwickelung der Keime gewisser niederer Organismen, als Pilze, Infusorien u. dgl., weswegen auch diese an solcher Stätte gewöhnlich sehr bald und in ausserordentlicher Menge zum Vorschein kommen. Es ist aber eine Verkennung und falsche Auslegung des thatsächlichen Vorganges gewesen, wenn in früherer Zeit diese Organismen selbst als die Erreger der Gährung oder Fäulniss und umgekehrt Gährung und Fäulniss als Erzeuger dieser Organismen (*Generatio spontanea seu aequivoca*) bezeichnet wurden.

II.

ANGEWANDTE CHEMIE.

A. Ametalle.

1. Sauerstoff.

O = 8.

(Oxygenium.)

§ 57. **Das mit dem Namen Sauerstoff bezeichnete chemische Element, von dessen Vorkommen, Darstellung im isolirten Zustande und allgemeinen Verhältnissen das in pharmaceutischer Beziehung Wissenswürdigste bereits im ersten Theile § 8 u. ff. ausführlich abgehandelt worden, zeigt ebenfalls die im § 53 besprochene Erscheinung, welche man mit dem Namen Allotropie belegt hat. Der Sauerstoff kann nämlich durch gewisse äussere Einflüsse in einen Zustand versetzt werden, in welchem derselbe mit einer Wirksamkeit begabt ist, welche die des atmosphärischen Sauerstoffs und ebenso die des aus Quecksilberoxyd, Manganhyperoxyd, chlorsaurem Kali u. s. w. abgeschiedenen Sauersoffs weit übertrifft und der Wirksamkeit des nascirenden Sauerstoffs sehr nahe kommt, dieselbe sogar in manchen Fällen noch überragt. Die Ueberführung gewöhnlichen Sauerstoffs in solchen Zustand gesteigerter chemischer Wirksamkeit findet unter andern statt, wenn durch trockenes, aus chlorsaurem Kali entwickeltes Sauerstoffgas wiederholt der elektrische Funken hindurchschlägt, oder wenn man ein Stück feuchten Phosphors in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche bringt und darin 10 bis 15 Minuten verharren lässt. In beiden Fällen hat nun das Sauerstoffgas Eigenschaften erlangt, welche es vorher nicht besass. Es zeigt einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich demjenigen, welcher in Räumen wahrgenommen wird, durch welche der Blitz hindurchschlug. Durch Schütteln mit oxydirbaren Substanzen wird dieser Geruch sehr bald zum Verschwinden gebracht, und es werden hierbei Oxydationserscheinungen hervorgerufen, welche das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht darbietet, von denen auch mehrere, weil das Product so ausserordentlich leicht durch gewisse Reagentien zur Wahrnehmung gebracht werden kann, zur Erkennung des Vorhandenseins solchen chemisch erregten Sauerstoffs benutzt werden können. Dahin gehört besonders die oxydirende Einwirkung, welche dieser Sauerstoff auf Iodkalium ausübt. Schüttelt man nämlich Sauerstoffgas oder sauerstoffgashaltige Luft, welche in der eben beschriebenen Weise behandelt worden sind, mit verdünnter Iodkaliumlösung, so färbt sich letztere durch Bildung von Kaliumhyperoxyd und Ausscheidung von Iod gelb; nach einiger Zeit verschwindet diese Farbe wieder, und das Iodkalium ist zu iodsaurem Kali oxydirt. Papierstreifen, welche mit iodkaliumhaltiger Stärkelösung überstrichen sind, werden in einer Luft, welche nur sehr geringe Spuren chemisch erregten Sauerstoffs enthält, blau gefärbt.** **Allotropischer Sauerstoff.**

Die ersten und zahlreichsten Untersuchungen über den chemisch erregten Sauerstoff hat Schönbein geliefert, welcher bereits 1840 darauf aufmerksam machte, dass der Geruch, welcher beim Durchschlagen des Blitzes wahrgenommen wird, auch bei der Zerlegung des Wassers durch eine galvanische Batterie zum Vorschein komme und auch durch Einwirkung von Phosphor auf feuchte atmo-

sphärische Luft hervorgebracht werde. Schönbein leitete diesen Geruch anfangs von einem besonderen Stoffe her und nannte diesen Ozon, vom griechischen Worte ὄζω, ich rieche. Die neuesten Untersuchungen sowohl von Schönbein selbst als auch von Marignac und De la Rive haben es jedoch erwiesen, dass das Ozon nichts anderes ist als Sauerstoff in einem eigenthümlichen allotropischen Zustande, für welchen man aber der Kürze wegen den Schönbein'schen Namen Ozon beibehalten hat. Ozonisirt nennt man daher auch eine Luft, deren Sauerstoff ganz oder auch nur zum Theil in diesem allotropischen Zustande sich befindet und in Folge dessen Reactionen hervorruft, welche ozonfreie Luft nicht darbietet. Anstatt ozonisirter Sauerstoff sagt man wohl auch activer, und anstatt gewöhnlicher Sauerstoff inactiver Sauerstoff. Das atmosphärische Sauerstoffgas gehört, wie schon erwähnt, zu dieser letzteren Art, doch scheint activer Sauerstoff selten ganz darin zu fehlen und seine Entstehung in elektrischen Vorgängen begründet zu sein. Wird ozonisirtes Sauerstoffgas bis zum Siedpunct des Wassers erwärmt, so geht es in gewöhnliches über.

Ozon.

Gewisse ätherische Oele, z. B. Terpentinöl, ätherisches Mandelöl, der Luft ausgesetzt, absorbiren, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichts, Sauerstoffgas, ohne anfänglich davon oxydirt zu werden, und verwandeln es in activen Sauerstoff. Sie zeigen nun eine Zeitlang ähnliche oxydirende Wirkungen wie das ozonisirte Sauerstoffgas.

Manche Hyperoxyde scheinen, ihrem chemischen Verhalten nach, einen Theil ihres Sauerstoffs in dem Zustande von activem Sauerstoff zu enthalten. Schönbein unterscheidet aber in dieser Beziehung zwei verschiedene Gruppen von Hyperoxyden und demnächst auch zwei verschiedene Arten von activem Sauerstoff (Ozon und Antozon), aus deren wechselseitiger Durchdringung gewöhnlicher, also inactiver Sauerstoff hervorgeht. Zu der einen Gruppe dieser Hyperoxyde gehört zunächst das Wasserstoffhyperoxyd, welches bereits 1818 von Thénard entdeckt wurde.

Wasserstoffhyperoxyd.

Das Wasserstoffhyperoxyd = HO^2 wird mittelst Baryumhyperoxyds bereitet, indem man letzteres durch eine wässerige Lösung von Fluorwasserstoffsäure oder von Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt. Es entsteht unlösliches Fluorbaryum oder Kieselfluorbaryum und Wasserstoffhyperoxyd, welches in Wasser gelöst bleibt. Wird anstatt der genannten Säuren Chlorwasserstoffsäure angewandt, so enthält die Flüssigkeit gleichzeitig Chlorbaryum in Lösung. Fügt man nun zu letzterer behutsam verdünnte Schwefelsäure, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder, während die Flüssigkeit nun neben Wasserstoffhyperoxyd auch freie Chlorwasserstoffsäure enthät. Durch Hinzufügen von mit Wasser zerrührtem Baryumhyperoxyd entsteht abermals Chlorbaryum und die Flüssigkeit wird reicher an Wasserstoffhyperoxyd. Zuletzt kann die chlorwasserstoffhaltige Lösung des letzteren im luftverdünnten Raume über Aetzkalk verdunstet werden. Es bleibt nun eine syrupige, schwere, farblose Flüssigkeit zurück. Diese besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geschmack, bleicht und zerstört farbige organische Stoffe und wirkt überhaupt als kräftiges oxydirendes Agens. In Berührung mit den höheren Oxyden des Mangans, Bleies, Nickels, Cobalts, Silbers, Wismuths, Chroms u. a. wird das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt, indem es die Hälfte seines Sauerstoffs entlässt. Gleichzeitig wird aber auch aus dem Metallhyperoxyd ebensoviel Sauerstoff frei, und beide Arten von Sauerstoff vereinigen sich, wie Schönbein annimmt, im Entbindungsmomente zu gasförmigem gewöhnlichen Sauerstoffe. Die Hyperoxyde der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zeigen ein solches Verhalten nicht, wie schon aus der Bereitungsweise des Wasserstoffhyperoxydes hervorgeht. Diese Hyperoxyde der Alkalimetalle reihen sich vielmehr dem Wasserstoffhyperoxyde an, während die vorhergenannten der andern Gruppe angehören, deren Glieder sich ausserdem noch von den ersteren wesentlich darin unterscheiden, dass sie, mit Chlorwasserstoffsäure in Wechselwirkung gesetzt, Chlor daraus entbinden, was mit den Hyperoxyden der Alkalimetalle in gleicher Weise nicht der Fall ist.

hin weder aus diesem noch aus anderen Fluormetallen rein abgeschie-; immer geht es bei seinem Austritte aus irgend einer Verbindung eine ei es nun mit dem einen oder dem andern Bestandtheile des zur Zer-wandten Agens, wie bei der Behandlung von Flussspath mit concen-vefelsäure, oder mit der Substanz des Gefässes, innerhalb welchem die geschieht, und welches dadurch zerstört wird, daher auch der diesem on Ampère beigelegte Name Phthor (von φθόριος, zerstörend). Neuer-Frémy durch Elektrolyse von wasserleeren Fluormetallen, namentlich netallen, welche in einem Platingefässe im feurig-flüssigen Flusse er-len, ebenso auch durch Glühen von Fluorcalcium in trockenem Sauer-Chlorgas das Fluor isolirt haben. Es ist nach seiner Angabe ein rie-s, welches das Glas ätzt, das Wasser zerlegt, aus den Iodmetallen Iod und das Platin angreift, welches letztere Verhalten die längere Dauer hs zur Isolirung des Fluors hindert. Natürlich findet sich das Fluor Flussspathe noch in manchen andern Mineralien, so im Kryolith, einer von Fluornatrium mit Fluoralumium, und im Topas, einer Verbin-Fluoralumium mit kieselsaurem Alumiumoxyd. Das Fluorcalcium selbst übrigens auch in geringer Menge in den thierischen Knochen, beson-hmelz der Zähne, vor.

Fluorverbindungen.

instlichen Fluorverbindungen sind besonders die Fluorwasserstoff-*oridum hydricum s. Acidum fluohydricum*), gewöhnlich auch Flusssäure *ricum*) genannt, und deren Verbindung mit Fluorkiesel, die Fluor-luorwasserstoffsäure (*Fluoridum hydro-silicicum*), gewöhnlich Kie-asserstoffsäure (*Acidum fluohydrico-silicicum*) genannt, in chemisch- und chemisch-analytischer Beziehung wichtig.

Fluorwasserstoffsäure.

luorwasserstoffsäure oder das Wassertofffluorid, HFl, entsteht bei gelindem Erwärmen von fein gepulvertem Flussspathe (Fluor-ler besser Kryolith ($3NaFl, Al^2Fl^3$) mit concentrirter Schwefelsäure, wo-rgang im ersten Falle der Gleichung $CaFl + HOSO^3 = CaOSO^3 + HFl$, der Gleichung $3NaFl, Al^2Fl^3 + 6HOSO^3 = 3NaOSO^3, Al^2O^33SO^3 + 6HFl$ Das Fluormetall wird mit der Schwefelsäure zu einem dünnen Breie Der Fluorwasserstoff entweicht als Gas und wird in Wasser, worin lich ist, aufgefangen. Die Operation muss in einem Destillationsapparate hne Zinnlöthung und mit Gasausführungsrohre aus Platin vorgenom-n, da die Fluorwasserstoffsäure alle Gefässe, in deren Zusammensetzung eingeht, zerstört. In Ermangelung des iten Destillationsapparates kann auch Fig. 53 dargestellte benutzt werden. esteht in einer etwas tiefen bleiernen mit rinnenförmigem Rande und gewölb-l *b*. Man schüttet feingepulverten Fluss-e Schaale, giesst soviel concentrirte (so-

Fig. 53.



geben zwar keine blaue Flamme, wohl aber schwefelige Säure, welche besonders dann leicht erkenntlich ist, wenn man die Probe in einer etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Linie weiten, an beiden Enden offenen und etwas schräg gehaltenen Glasröhre erhitzt — die schwefelige Säure entweicht nach oben und kann sowohl durch den Geruch, als auch durch einen Streifen feuchten Fernambukpapiers oder in Iodsäurelösung getauchten gestärkten Papiers, welche man in die obere Mündung der Röhre hält, erkannt werden. Das Fernambukpapier wird durch die schwefelige Säure gebleicht, das iodsäurehaltige gestärkte Papier wird gebläuet. Gewisse Schwefelmetalle (Schwefelzink, Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelcadmium, Schwefelmangan) entwikkeln beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure und gelinden Erwärmen Schwefelwasserstoffgas, welches leicht durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Endlich können alle Schwefelmetalle überhaupt als solche dadurch erkannt werden, dass man sie mit dem Vielfachen eines Gemenges aus gleichviel trockenem kohlensauren und salpetersauren Natron mischt und glüht, wodurch schwefelsaures Natron entsteht. Man kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt, versetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und prüft mit einer verdünnten Lösung von Chlorbaryum — wenn Schwefel vorhanden gewesen war, so entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Ueber die Erkennung des Schwefels in der Form von Schwefelsäuresalzen vergl. § 67. f. — In organischen Substanzen ermittelt man den Schwefel ebenfalls am sichersten, wenn man erstere der Einwirkung solcher Agentien unterwirft, die den Schwefel, wenn er vorhanden, zu Schwefelsäure oxydiren. Dies geschieht sehr leicht durch Schmelzen einer sehr kleinen Probe von dem organischen Körper mit etwa dem 20fachen einer Mischung aus gleichen Theilen kohlensauren und salpetersauren Natrons in einem kleinen Tiegel. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure sauer gemacht, filtrirt und das Filtrat mit einer verdünnten Lösung von Chlorbaryum geprüft. Wenn die fragliche Substanz flüchtig ist, z. B. ätherisches Oel, so muss die Oxydation auf die Weise ausgeführt werden, dass man die Substanz in sehr kleinen Portionen in schwefelsäurefreie rauchende Salpetersäure einträgt, darauf die Mischung mit Wasser verdünnt, mit einem Uebermaass von reinem kohlensauren Natron versetzt, abdunsten lässt, den Rückstand glüht und darauf, wie im Vorhergehenden angegeben, verfährt.

Erkennung in organischen Körpern.

Quantitative Bestimmung des Schwefels.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels geschieht in der Form von schwefelsaurem Baryt, dessen Zusammensetzung $= BaO\,SO^3 = 116{,}5$, folglich $\frac{116{,}5}{16} = 7{,}281$, d. h. jedwede Menge schwefelsauren Baryts giebt durch Division mit 7,281 die entsprechende Menge Schwefel.

Gewinnung des Schwefels.

Man gewinnt den Schwefel durch Ausschmelzen oder Destilliren des mit erdigen Theilen gemengten vulkanischen Schwefels aus irdenen Krügen (Rohschwefel), ebenso auch, obwohl seltener, durch Abtreiben aus Schwefelkies (FeS^2, welches in der Hitze in Schwefel und ein schwefelärmeres Schwefeleisen zerfällt) aus konischen irdenen Röhren und Auffangen des abfliessenden Schwefels in Wasser (Tropfschwefel). Beide werden durch Umdestilliren gereinigt und in Stangenform (Stangenschwefel, *Sulfur in baculis*), theils auch als feines Pulver (Schwefelblumen, *Flores sulfuris*, sublimirter Schwefel, *Sulfur sublimatum*) in den Handel gebracht.

Eigenschaften des Schwefels.

§ 60. Der Schwefel hat eine eigenthümliche gelbe Farbe, ist geruch- und geschmacklos, bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar und zwar je nach den verschiedenen äusseren Verhältnissen, unter denen die Krystallisation vor sich geht, in zu verschiedenen Krystallsystemen gehörenden Formen. Der natürliche Schwefel bildet hellgelbe, wachsglänzende, durchscheinende, spitze rhombische Oktaëder (rhombisches Krystallsystem), ist leicht und vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich und scheidet sich aus dieser Lösung bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in der-

rkung von Fluorwasserstoffdämpfen aussetzt. Diese letzteren werden 'lüssigkeit absorbirt und lösen die abgeschiedene Kieselsäure zu Kiesel-rstoffsäure auf.

Anwendung der Fluorkieselwasserstoffsäure.

ıittelst eines leinenen Seihetuches vom Kieselsäurehydrat getrennte Kie-sserstoffsäurelösung ist eine wasserklare Flüssigkeit von stark saurem k, welche in Glasgefässen aufbewahrt werden kann, ohne dieselben be-nzugreifen. In Platinagefässen erwärmt, wird sie zersetzt, zuerst ent-ıorkiesel, der Rückstand wird immer reicher an Fluorwasserstoffsäure mpft endlich ebenfalls. Daher greift die Säure beim Verdunsten in Glas-las Glas an. Die Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt die meisten Sauer-deren Säure sie frei macht, und mit deren Base sie sich zu einem sauren Salze umsetzt, z. B. $3KOClO^5 + 3HFl2SiFl^3 = 3KFl2SiFl^3 + 3HO$ Das Kalium- und Natriumsalz sind unlöslich, daher die Anwendung der wasserstoffsäure zur Trennung gewisser Säuren, z. B. Chlorsäure, aus bindungen mit Kali und Natron. — Das Baryumsalz ist ebenfalls unlös-aber das Strontium- und Calciumsalz, daher die chemisch-analytische g zur Unterscheidung der Baryumsalze von dem Strontium- und Calcium-Die fluorkieselsauren Fluoralkalimetalle geben in der Hitze Fluorkiesel nterlassen reines Fluoralkalimetall.

3. Schwefel.

S = 16.

(Sulfur.)

Vorkommen des Schwefels.

). Die Entdeckung des Schwefels und der Ursprung seines Na-ört den ältesten Zeiten an, was schon daraus erklärlich ist, dass ner, sinnlich leicht wahrnehmbarer Form (gediegener Schwefel) alreiche sehr verbreitet und durch seine Brennbarkeit und die erbrennung begleitenden eigenthümlichen Erscheinungen ausge-charakterisirt ist. Der gediegene Schwefel findet sich vor als ıg von Vulkanen, besonders im südlichen Italien und Sicilien, verschiedenen Gesteinen im Flötzgebirge (im Kalkstein, Gyps, Körner, Knollen und Nester bildend. Noch häufiger aber wird efel im Zustande chemischer Verbindung angetroffen, so mit Me-iese, Glanze, Blenden), mit Sauerstoff als Schwefelsäure im Zu-on Schwefelsäuresalzen, theils zu Gebirgen abgelagert (Gyps, ıth), theils in Wasser gelöst (Bittersalz-, Glaubersalzquellen), end-

Die Schwefelverbind… Gemischen, welche … werden jedoch hierzu … Schwefelbaryum … wenig Wasser … zum Theil … Schwefelmetalle mit Wasser … alkalisch … Nitroprussidnatrium … Schwefels … verschieden; … unter Entwick… solche geben … ist hierzu die Anwendung … noch Wärme erforderlich … andere werden … Schwefelblei, Schwefel… verdünnter, noch von … Goldes, Platin, … Schwefelmetalle … Schwefelsäure Oxyde … stärkerer Säure wird … Schwefelsäure nicht … Wasserstoffsäure … Strom von Chlor … Chlorschwefel über … verändert, so Schwefel… Theil des Schwefels als … Zweifach-Schwefeleisen … noch andere … erhitzt … mit … daher die … befeuchtet auf … säure übergeführt … und filtrirt … beschriebene … liefern sie …

§ 62. Dem Sauerst… radical und geht mit … zwei Reihen unter… Polythionsäuren … nur 1 Aequiv. … in 1 Aequiv. … Schwefelsäure … die dithionige oder … Unterschwefelsäure … oder … = S^4O^5 und die … Tetrathionsäure … diesen Verbindungen ist aber … sich als Material zur Darstellung der …

Der Schwefel, welcher auf irgend welche Weise aus solchen Verbindungen abgeschieden wird, in welchen derselbe als Stellvertreter des Sauerstoffs, also als oxygenoid oder elektronegatives Element auftritt, zeigt sich im Allgemeinen dem krystallinischen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel ähnlich. So der Schwefel, welcher durch Einwirkung verdünnter Säuren auf die alkalischen Supersulfide abgeschieden wird (die Schwefelmilch), ebenso der Schwefel, welcher bei der …

Verhalten zu Säuren und Alkalien.

Verdünnte Salpetersäure greift den Schwefel wenig an, concentrirte Säure oxydirt denselben in der Wärme zu Schwefelsäure. Dasselbe bewirken Königswasser, unterchlorige Säure, Salzsäure im Verein mit chlorsaurem Kali. Concentrirte Schwefelsäure mit Schwefel erhitzt wird zu schwefeliger Säure desoxydirt und letzterer zu schwefeliger Säure oxydirt. Kohlensäurefreie fixe Alkalien in wässeriger Lösung mit Schwefel gekocht oder als trockene Hydrate in mässiger Wärme mit Schwefel in Uebermaass geschmolzen gehen unter Bildung von unterschwefeligsauren Salzen in fünffachgeschwefelte Alkalimetalle über (nämlich = $3KO + 12S = KOS^2O^2 + 2KS^5$). Bei Rothglühhitze entsteht schwefelsaures Salz (nämlich: $4KO + 16S = KOSO^3 + 3KS^5$). Im letzten Falle kann anstatt des Alkalihydrates auch das kohlensaure Salz angewandt werden, indem, wie bei gelinder Wärme das Hydratwasser, so hier bei höherer Erhitzung die Kohlensäure ausgetrieben wird (vgl. Schwefelkalium). Auch Lösungen von Borax und officinellem phosphorsauren Natron nehmen bei anhaltendem Kochen mit Schwefel von diesem auf, unter Bildung von Schwefelalkalimetall, unterschwefeligsaurem Salze und eines säurereicheren Salzes. Kalkhydrat verhält sich auf nassem und auf trockenem Wege etwas verschieden vom Kali- und Natronhydrat (vergl. Schwefelmilch und Kalkschwefelleber). Werden die Gemische aus Schwefelalkalimetalle und unterschwefelig- oder schwefelsaurem Salze mit Weingeist behandelt, so wird das Sulfuret gelöst, die Salze bleiben ungelöst. Aetzammoniakflüssigkeit nimmt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Schwefel auf, wohl aber wenn sie damit bei 60—65° und darüber längere Zeit digerirt wird.

Chemisches Verhalten des Schwefels.

§ 61. Der Schwefel ist, wie Sauerstoff, ein Säure- und Basenerzeuger; 16 Gewichtstheile Schwefel sind in dieser Beziehung 8 Gewichtstheilen Sauerstoff gleichwerthig, daher der Werth von S, dem Zeichen des Schwefels, = 16. Die durch Schwefel, in Vertretung von Sauerstoff, erzeugten Säuren werden Sulfosäuren (*Sulfacida*) oder auch Sulfide (*Sulfida*) genannt, so die Sulfosäuren des Wasserstoffs (Wasserstoffsulfid, *Sulfidum hydricum*), des Kohlenstoffs (Kohlenstoffsulfid, *Sulfidum carbonicum*), die Sulfosäuren des Antimons (antimoniges Sulfid, *Sulfidum stibiosum*, und Antimonsulfid, *Sulfidum stibicum*). Die aus der Verbindung des Schwefels mit basischen Metallen hervorgehenden Sulfobasen heissen **Sulfüre** oder Sulfurete (*Sulfureta*), so Kaliumsulfür (*Sulfuretum kalicum*). Gleichwie manche Radicale mit Sauersoff mehrere Verbindungen eingehen und so verschiedene Oxydationsstufen darbieten, so auch der Schwefel, welcher z. B. mit Kalium in nicht weniger als fünf Verhältnissen sich verbindet und so Einfach-, Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und Fünffach-Schwefelkalium (KS, KS^2, KS^3, KS^4, KS^5) erzeugend, von dem jedoch nur die erste Schwefelungsstufe gegen Sulfosäuren als Base sich verhält. Aus der Vereinigung der Sulfosäuren mit den basichen Sulfureten gehen die **Schwefelsalze** (*Sulfosalia*) hervor. Solche Salze sind z. B. der sogenannte *Liquor Ammonii hydrothionici*, eine Verbindung von Wasserstoffsulfid mit Ammoniumsulfür, also schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium oder kürzer Ammoniumsulfhydrat (*Sulfhydras ammonicus, Ammonium sulfhydricum*), ferner das sogenannte Schlippe'sche Salz oder Goldschwefelsalz, eine Verbindung von Antimonsulfid mit Natriumsulfür, also schwefelantimonsaures Schwefelnatrium oder Natriumsulfantimoniat (*Sulfostibias natricus* oder *Natrium sulfostibicum*).

n des Schwefels mit den Schwermetallen sind ohne Ausnahme in Wasser
Chlorwasserstoffsäure verhält sich je nach der Concentration gegen die-
rschieden: einige werden schon durch verdünnte Säure leicht zersetzt,
ter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Chlormetalle übergeführt
olche gelöst, so z. B. Schwefelmangan, Schwefelzink, Schwefeleisen; bei
t hierzu die Anwendung von minder verdünnter Säure und gleichzeitig
h Wärme erforderlich (Schwefelcadmium, Schwefelantimon, Schwefelzinn);
lere werden nur bei Anwendung von concentrirtester Säure zersetzt
blei, Schwefelcobalt, Schwefelnickel), noch andere endlich werden weder
ünnter, noch von concentrirter Säure zersetzt (die Schwefelverbindungen
es, Platins, Quecksilbers, Arsens). — Salpetersäure wirkt auf die meisten
metalle oxydirend ein; bei Anwendung von verdünnter Säure entstehen
ure Oxyde unter Ausscheidung von Schwefel, bei Anwendung von con-
Säure wird letzterer gleichzeitig zu Schwefelsäure oxydirt. Schwefel-
er, Schwefelplatin, Schwefelgold werden von mässig concentrirter Sal-
e nicht angegriffen, wohl aber bei gleichzeitiger Anwendung von Chlor-
offsäure, wodurch das Auftreten von freiem Chlor veranlasst wird. —
Strom von Chlorgas erhitzt gehen die Schwefelmetalle in Chlormetalle
rschwefel über. Im Glaskölbchen erhitzt, bleiben manche Schwefelmetalle
ert (so Schwefelnickel, Schwefelcobalt, Schwefelblei), andere geben einen
s Schwefels ab und werden zu niederen Schwefelungsstufen reducirt
-Schwefeleisen, Fünffach-Schwefelantimon, Dreifach-Schwefelmolybdän u.
och andere werden vollständig reducirt (Schwefelgold, Schwefelplatin).
utritt erhitzt geben alle Schwefelmetalle schwefelige Säure aus (vgl. S. 96).
melzen mit kohlensaurem Natron geben alle Schwefelmetalle Schwefel-
daher die geschmolzene Masse auf blankes Silberblech gelegt und mit
befeuchtet auf dem Silber einen dunkeln Fleck (Schwefelsilber) veranlasst,
äure übergossen Schwefelwasserstoffgas entwickelt, endlich mit Wasser
en und filtrirt ein Filtrat liefert, welches mit Nitroprussidnatrium die
chriebene Reaction darbietet. Mit kohlensaurem Natron und Salpeter ge-
n liefern sie schwefelsaures Salz (vgl. S. 96).

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

2. Dem Sauerstoff gegenüber verhält sich Schwefel als Säure-
und geht mit ersterem zahlreiche saure Verbindungen ein, wovon
ei Reihen unterscheidet und mit den Namen Monothionsäuren
lythionsäuren bezeichnet. Die Glieder der ersten Reihe ent-
n 1 Aequiv. nur 1 Aequiv. Schwefel (schwefelige Säure SO^2 und
lsäure SO^3); die Glieder der zweiten Reihe enthalten deren meh-
die dithionige oder unterschwefelige Säure $= S^2O^2$, die Dithion-
der Unterschwefelsäure $= S^2O^5$, die Trithionsäure $= S^3O^5$, die
onsäure $= S^4O^5$ und die Pentathionsäure $= S^5O^5$. Die wichtigste

Elektrolyse (chemische Zersetzung durch den elektrischen Strom) einer wässerigen Lösung von Schwefelwasserstoff am positiven Pole der Säule sich abscheidet. Der Schwefel dagegen, welchen man aus den eben erwähnten Verbindungen desselben mit Sauerstoff abgeschieden hat, entspricht bezüglich seines Verhaltens dem amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel. Dahin gehört z. B. der Schwefel, welchen man durch Zersetzung der Alkalisalze der unterschwefeligen Säure, der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure mittelst verdünnter Salzsäure gewinnt, und ebenso auch der Schwefel, welcher bei der elektrolytischen Zersetzung von wässeriger schwefeliger Säure und Schwefelsäure am negativen Pole der galvanischen Säule auftritt. Endlich ist auch der durch Einwirkung von Wasser oder verdünnter Salzsäure auf Chlor-, Brom- und Iodschwefel abgeschiedene Schwefel von gleicher Art.

§ 63. Pharmaceutische Schwefelpräparate sind folgende:

Gereinigter Schwefel.

a. Gereinigter Schwefel (*Sulfur depuratum v. lotum*). Der pulverförmige sublimirte Schwefel des Handels, die sogenannten Schwefelblumen (*Flores sulfuris*), reagirt in Folge anhängender Schwefelsäure sauer, kann wohl auch zuweilen durch Schwefelarsen verunreinigt sein, und soll daher behufs der medicinischen Anwendung einer vorgängigen Reinigung unterworfen werden, welche darin besteht, dass man ihn zu wiederholten Malen mit reinem Wasser, welchem etwas Salmiakgeist zugesetzt worden, auswäscht. Hierdurch wird nicht allein alle freie Säure besser als durch Wasser allein, sondern auch alles etwa vorhandene Schwefelarsen, welches durch Wasser allein nicht hinweggenommen wird, sehr leicht und vollständig beseitigt. Das in einem leinenen Tuche gesammelte nasse Pulver wird ausgepresst, in Spahnsieben über Fliesspapier ausgebreitet, getrocknet und nach dem Trocknen durch ein Sieb geschlagen. Das so gewonnene Präparat stellt nun ein feines trockenes gelbes Pulver dar, welches auch bei längerem Aufbewahren trocken bleibt, mit Wasser angerührt und auf blaues Lackmuspapier gestrichen, dieses nicht röthet; auch mit verdünntem Salmiakgeiste kalt digerirt, an diesen nichts abtritt. Von Schwefelkohlenstoff wird es nur unvollständig gelöst (vgl. S. 97).

Schwefelmilch.

b. Gefällter Schwefel (*Sulfur praecipitatum v. Lac sulfuris*). Sublimirter Schwefel wird mit alkalischen Flüssigkeiten (Kali- oder Natronlauge, dünner Kalkmilch) in einem eisernen Kessel gekocht, wodurch, wenn Schwefel in Uebermaass genommen wurde, unterschwefeligsaures Salz und fünffach-geschwefeltes Schwefelalkalimetall entstehen, und zu der hierbei gewonnenen orange-gelben, durch Absetzenlassen und Filtration geklärten, dann nachträglich noch mit Wasser verdünnten Flüssigkeit unter fortdauerndem Umrühren verdünnte Salzsäure (bei Anwendung von Kali- oder Natronlauge zum Auflösen des Schwefels kann auch verdünnte Schwefelsäure angewandt werden) zugesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch sehr wenig gelblich gefärbt erscheint. Unter Bildung von Chlormetall (von schwefelsaurem Alkali bei Anwendung von Schwefelsäure), wasserstoffschwefeligem Schwefelmetall und Entwickelung von wenig Schwefelwasserstoffgas fällt hierbei der grösste Theil des in die Flüssigkeit übergegangenen Schwefels in Gestalt eines weissen Pulvers nieder. Dieses wird auf einem leinenen Tuche gesammelt, darauf zuerst mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, dann mit reinem Wasser vollständig ausgesüsst, endlich gepresst, getrocknet und nach dem Trocknen durch ein Sieb geschlagen.

Die preussische Pharmakopöe schreibt für die Bereitung des gefällten Schwefels zum Auflösen des sublimirten Schwefels Aetzkalk vor. Der Vorgang bei der

Lösung einträgt, erstere aber nicht hinreichend verdünnt, kann eine geringe Menge von dieser Verbindung entstehen. Die Schwefelmilch ist dann mit einem sehr unangenehmen Geruche behaftet.

Schwefelmilch. Der gefällte Schwefel ist ein sehr feines blassgelblichweisses Pulver, daher auch der frühere Name Schwefelmilch (*Lac Sulfuris*), geschmack- und geruchlos, darf an Wasser, verdünnte Salzsäure und verdünnten Salmiakgeist nichts abgeben, ist in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich, und hinterlässt beim Erhitzen einer Probe in einer kleinen Porcellanschaale über der Weingeistlampe in freier Luft keinen Rückstand. — Von den gewaschenen Schwefelblumen unterscheidet sich der gefällte Schwefel wesentlich durch grössere Zertheilung und dadurch bedingte leichtere Aufnahme innerhalb des Organismus durch Vermittelung der in den Flüssigkeiten der innern Wege enthaltenen Salze mit alkalischer Reaction.

Schwefelbalsam. c. Schwefelbalsam (*Balsamum Sulfuris s. Oleum Lini sulfuratum*). Man erhitzt in einem eisernen Topfe, welcher von den darin zu behandelnden Substanzen nur bis zum vierten Theil angefüllt wird, 12 Theile Leinöl bis nahe zum Sieden (260°) mit der Vorsicht, dass die aufsteigenden Dämpfe nicht Feuer fangen, entfernt dann den Topf vom Feuer, setzt ihn auf einen zu diesem Zwecke bereit stehenden heissen Ziegelstein und trägt nun in kleinen Portionen 1 Theil vorher längere Zeit warm gehaltenen gewaschenen Schwefel oder auch gepulverten Stangenschwefel ein unter Umrühren mit einem eisernen Spatel. Die Auflösung geht schnell und unter Entwickelung von Wärme vor sich, weil die specifische Wärme des braunen Schwefels geringer ist als die des gelben. Man lässt erkalten und giesst dann die syrupdicke dunkelbraune Flüssigkeit in das dazu bestimmte Gefäss aus. Die Vorerwärmung des Schwefels hat zum Zwecke, alle hygroskopische Feuchtigkeit aus dem Schwefel zu entfernen, gegenfalls leicht ein starkes Aufschäumen und Ueberfliessen des Gemisches eintreten könnte, daher auch die nothwendige Vorsicht, den Topf vor dem Eintragen des Schwefels aus dem Bereiche des Feuers zu bringen, um dadurch jeder Entzündung zuvorzukommen, im Falle ein solches Uebersteigen bei unvorsichtigem Verfahren doch stattfinden sollte.

Ehemals waren auch Auflösungen dieses Schwefelbalsams in Terpentinöl, Anisöl, Fenchelöl, Citronöl officinell und führten die Namen *Balsamum Sulfuris terebinthinatum, anisatum, foeniculatum, citratum* u. s. w.

Schwefelsäure.

$SO^3 = 40.$

(Acidum sulfuricum.)

Vorkommen der Schwefelsäure. § 64. Die Schwefelsäure ist die höchste Oxydationsstufe des Schwefels, worin auf 1 Aequiv. Schwefel, = 16, 3 Aequiv. Sauerstoff, = 24, enthalten sind. Sie kommt in einigen südamerikanischen Strömen (Rio vinagre und Paramo de Ruiz) frei vor, im Mineralreiche aber nur in Verbindung mit Basen, und zwar meistens solchen, von denen sie unzersetzt nicht getrennt werden kann. Es muss daher die freie Schwefelsäure welche das wichtigste Hilfsmittel der angewandten Chemie und nächst dem Eisen auch der Technik und Industrie ist, künstlich dargestellt werden. Man befolgt hierbei zwei Wege, welche gewöhnlich als der deutsche und

'asser ausgezogen und aus der Lauge durch Eindämpfen und Kry-ren der sogenannte grüne Vitriol gewonnen. Letzterer, im reinen ıde $FeOSO^3 7HO$, wird durch Erhitzen an der Luft unter Verlust össten Theils des Wassers und Aufnahme von Sauerstoff in basisch-felsaures Eisenoxyd mehr oder weniger vollständig übergeführt, h

$$2(FeOSO^3 7HO) + O - 13HO = Fe^2O^3 2SO^3, HO.$$

letztere wird dann durch Erhitzen in irdenen Retorten bei Roth-tze in Eisenoxyd und halbgewässerte Schwefelsäure ($HO 2SO^3$) zer-Das Eisenoxyd, welches, auf diesem Wege gewonnen, ehemals *Caput um**) *s. Colcothar Vitrioli* genannt wurde, bleibt in den Retorten , während die Schwefelsäure überdestillirt und in irdenen Vorlagen, behufs der leichtern Condensation gewöhnlich etwas concentrirteste he Schwefelsäure vorgeschlagen ist, aufgefangen wird. Diese Schwe-e führt nun im Handel die Namen Vitriolöl, Vitriolsäure *s. Acidum Vitrioli*), Nordhäuser oder rauchende Schwefel- (*Acidum sulfuricum fumans*), wegen ihrer Eigenschaft, an der Luft weissen Rauch auszustossen. Die rauchende Schwefelsäure ist we-h ein Gemisch aus halbgewässerter Schwefelsäure ($HO 2SO^3$) und gewässerter Säure ($HOSO^3$), und gewöhnlich in Folge von damit ührung gekommenen Spuren organischer Substanz ein wenig bräunlich t. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 1,855 bis 1,865 bei ° C. In der Technik wird sie vorzugsweise zum Auflösen von Indigo t, welcher davon in viel reichlicherer Menge als von englischer felsäure aufgenommen wird. Rauchende Schwefelsäure.

ird rauchende Schwefelsäure an einem bis 0° abgekühlten Orte hingestellt, stallisirt halbgewässerte Schwefelsäure aus, welche nach Abgiessen ssig gebliebenen Antheils erst bei + 35° schmilzt. Die sichtbaren Dämpfe, beim Oeffnen einer mit rauchender Schwefelsäure gefüllten Flasche oder Ausgiessen derselben auftreten, rühren daher, dass daraus fortwährend e von der sehr flüchtigen wasserleeren Schwefelsäure in den Raum entwei-nd da durch Aufnahme von Wasser aus der feuchten Luft zu einem Nebel eit minder flüchtiger wasserhaltiger Schwefelsäure sich verdichten. Das ichen von Dämpfen von wasserleerer Säure aus der rauchenden Säure

Mit dem Ausdruck Caput Mortuum (Todtenkopf) bezeichnete man ehemals im Allgemei-

wird durch gelindes Erwärmen der letzteren noch mehr befördert, so dass es sehr leicht ist, sie durch eine fractionirte Destillation aus gläserner Retorte und Vorlage bei mässiger Wärme in einfachgewässerte Säure, welche in der Retorte zurückbleibt, und in wasserleere Säure, welche überdestillirt und in der stark abgekühlten Vorlage zu einer festen asbestähnlichen Masse sich verdichtet, zu zerlegen.

Wasserleere Schwefelsäure.

Die wasserleere Schwefelsäure (SO^3) ist, wie so eben angeführt, eine feste asbestähnliche Masse, verdampft an der Luft und bildet dabei durch Condensation von Wasserdampf einen dicken weissen ätzenden Nebel von hydratischer Schwefelsäure. Die chemische Anziehung der wasserleeren Schwefelsäure zum Wasser ist überhaupt so gross, dass beim Zusammenbringen beider Feuererscheinung und Explosion eintreten kann. Die wasserleere Schwefelsäure löst Schwefel mit brauner, grüner oder blauer Farbe, je nach dem grössern oder geringern Schwefelgehalt, und Iod mit grüner Farbe auf.

Gewinnung der Schwefelsäure nach dem englischen Verfahren.

2. Gewinnung von Schwefelsäure mittelst Schwefel: Schwefel wird entzündet und die hieraus hervorgehende gasförmige schwefelige Säure (SO^2) in einen mit atmosphärischer Luft und Wasserdampf, dessen Menge mindestens so viel beträgt, als erforderlich ist, um die entstehende Schwefelsäure in Säure von 50 % Wassergehalt zu verwandeln, angefüllten grossen Raum (Bleikammer, weil die diesen Raum einschliessenden Wandungen aus Bleiplatten construirt sind) gleichzeitig mit etwas Stickoxydgas (NO^2) geleitet. Unter solchen Verhältnissen verwandelt sich letzteres durch Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff in salpeterige Säure (NO^3), welche aber sogleich den aufgenommenen Sauerstoff an die schwefelige Säure abgebend diese in Schwefelsäure überführt, die, Wasser aufnehmend sich als flüssige wasserhaltige Schwefelsäure am Boden der Kammer ansammelt, und selbst wieder zu Stickoxyd (NO^2) wird. Es beginnt nun die Wechselwirkung von Neuem und dauert fort so lange als noch Schwefeligsäuregas, Sauerstoffgas und Wasserdampf vorhanden sind oder stetig erneuert werden. Ein eigentlicher Verbrauch von Stickoxydgas findet nicht statt, doch ist in der Praxis ein Verlust daran durch den das atmosphärische Stickgas fortführenden Luftzug und ebenso durch Verwandlung in Salpetersäure und Aufgelöstwerden dieser letztern in der am Boden sich ansammelnden wasserreichen Schwefelsäure nicht ganz zu vermeiden, daher in der That auch für eine Erneuerung desselben gesorgt werden muss. Diesen unumgänglichen Verlust möglichst zu vermindern, ist das Ziel vielfacher Bemühungen gewesen, welche auch nicht erfolglos geblieben sind. Wenn nämlich früher die Verwandlung von 100 Pfund Schwefel in Schwefelsäure einen Aufwand von 8 Pfund Salpeter und darüber oder der entsprechenden Menge Salpetersäure erforderte, so reichen bei den gegenwärtig angewandten vollkommneren Apparaten 3—4 Pfund aus. — 100 Pfund Schwefel geben nahehin 300 Pfund Säure von 1,840 spec. Gew.

Bleikammerkrystalle.

Wenn bei dem so eben beschriebenen Processe Wasserdampf nicht in hinreichender Menge zuströmt, so entstehen die sogenannten Bleikammerkrystalle $= HONO^3 2SO^3$ (Weber), also eine Verbindung von schwefelsaurem Wasser (Schwefelsäurehydrat) mit schwefelsaurer salpetriger Säure. Bei völliger Abwesenheit von Wasser findet zwischen Salpetrigsäure und Schwefeligsäure gar keine Reaction statt, und es ist somit die Affinität des Wassers zur Schwefelsäure, welche wesentlich die Ueberführung der schwefeligen Säure in Schwelsäure auf Kosten der salpetrigen Säure veranlasst.

Die Schwefelsäure der Bleikammern (Kammersäure) enthält zwischen 50 und 60 % Wasser; durch einen Abdampfungsprocess in Bleipfannen

Eigenschaften der rectificirten Schwefelsäure.

rauchende Flüssigkeit von 1,842 spec. Gew. bei + 12°, erstarrt erst bei — 34° krystallinisch und kommt zwischen 325—326° zum Sieden. In Berührung mit der Luft zieht die concentrirte Schwefelsäure mit grosser Begierde Wasser aus derselben an, nimmt dabei an Volum und absolutem Gewichte zu, an specifischem Gewichte aber ab. Ueberhaupt ist es sehr schwierig, die concentrirte Schwefelsäure so zu bewahren, dass dieselbe das oben bemerkte höchste specifische Gewicht dauernd beibehalte, und es ist daher unbillig und ungerechtfertigt, wenn von einigen Pharmakopöen eine dahin gehende Forderung gestellt wird. Ohnedem kann die Schwefelsäure in concentrirtem Zustande niemals unmittelbar als Arzneimittel benutzt werden.

Mit Wasser ist die concentrirte Schwefelsäure in jedem Verhältnisse mischbar; das Mischen muss aber mit grosser Vorsicht durch allmäliges Eintragen der Säure in das Wasser geschehen; es ist von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet (49 Theile Säure und 45 Theile Wasser rufen das Freiwerden von 800 Wärmeeinheiten hervor), was zum Theil in der dabei stattfindenden Raumverminderung (60 Maass höchstconcentrirte Schwefelsäure und 40 Maass Wasser geben circa 93 Maass), wesentlich aber auch in dem Entstehen bestimmter chemischer Verbindungen zwischen Säure und Wasser seinen Grund hat. Die Verbindung $2HO, SO^3$ hat ein specifisches Gewicht = 1,779 bei 15° C., erstarrt bei + 8°, siedet bei 224°; die Verbindung $3HO, SO^3$ (dreifach-gewässerte Schwefelsäure) hat ein specifisches Gewicht = 1,652 bei + 15° C., erstarrt noch nicht bei — 25°, siedet zwischen 163 und 170° und kann nach dem Erkalten mit Wasser beliebig verdünnt werden, ohne dass erhebliche Erwärmung eintritt. Eine Mischung aus 1 Gewichtstheil concentrirter Schwefelsäure und 5 Gewichtstheilen Wasser ist unter dem Namen *Acidum sulfuricum dilutum (Spiritus Vitrioli acidus)* officinell und besitzt ein specif. Gew. = 1,113—1,117 bei + 15° C.

Erkennung der conc. und der verdünnten Schwefelsäure.

§ 66. Man erkennt die concentrirte Schwefelsäure als solche am bedeutenden specifischen Gewichte, an der starken Wärmeentwickelung beim Eingiessen in gleichviel Wasser, dem Ausgeben von schwefeliger Säure beim Erhitzen mit Kupferspähnen, endlich an der Schwärzung, welche ein Stückchen Zucker darin verursacht, besonders wenn man das Reagensglas mit dem Gemenge durch Eintauchen in warmes Wasser gelinde erwärmt.

Die letztere Probe kann auch in zweckmässig abgeänderten Verhältnissen dazu dienen, die mit vielem Wasser verdünnte Säure zu erkennen. Man bringt nämlich auf eine weisse Untertasse einige Tropfen von der zu prüfenden sauren Flüssigkeit, fügt ein Körnchen Zucker dazu und bedeckt mit der Untertasse ein Gefäss, worin Wasser im Sieden erhalten wird; die Flüssigkeit trocknet ein, und allmälig kommt ein grünlich-schwarzer Flecken zum Vorschein, wenn freie Schwefelsäure vorhanden war (Salzsäure giebt unter gleichen Bedingungen einen bräunlich-schwarzen Flecken). Die Probe hat denselben Erfolg, wenn man den sauren Tropfen zunächst ohne Zuckerzusatz eintrocknen lässt, dann mit einem Tropfen Wasser, worin man ein Körnchen Zucker gelöst, aufweicht und hierauf von Neuem eintrocknen lässt (Salzsäure veranlasst unter solchen Verhältnissen keine Schwärzung, weil beim ersten Eintrocknen alle Salzsäure verdunstet ist). Da diese Reaction nur mit freier, nicht aber mit an Basen gebundener Schwefelsäure eintritt, auch durch keine andere Säure hervorgebracht wird, so ist dieselbe ganz besonders geeignet, die Anwesenheit von freier Schwefelsäure in sauren Flüssigkeiten, welche Schwefelsäure-Salze enthalten können (wie z. B. im Essig), und wo daher Barytlösung nur zweideutige Resultate liefern würde, zu erforschen.

Die gute Beschaffenheit der Schwefelsäure wird ermittelt mittelst

Prüfung auf Reinheit.

a. Weingeistes: Man vermischt vorsichtig eine Unze von der Säure mit drei Unzen höchstrectificirtem Weingeist — die Mischung muss vollkommen klar sein und darf auch nach längerer Zeit keinen Absatz liefern, — gegenfalls enthält die Säure in mit Weingeist verdünnter Säure unlösliche anorganische Stoffe und war demnach nicht rectificirt. Ein weisser Absatz deutet wesentlich auf schwefelsaures Blei- oder Eisenoxyd, ein rother auf Selen. Das Bleisalz wird speciell an der weissen Trübung erkannt, welche eintritt, wenn man in einem Kelchglase zu etwas von der fraglichen concentrirten Schwefelsäure etwa ein Volumprocent concentrirte Chlorwasserstoffsäure langsam zufügt, so dass diese letztere obenaufschwimmt. Die weisse Trübung wird durch die sich bildende Verbindung $PbO SO^3$, $Pb Cl$ erzeugt;

b. Schwefelwasserstoffs: Man verdünnt 1—2 Unzen von der Säure vorsichtig mit der doppelten Menge destillirten Wassers, lässt erkalten, vermischt dann mit einem gleichen Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers und lässt die Mischung stehen — es darf auch nach längerer Zeit keine gelbe Trübung und noch weniger ein gelber Niederschlag sich einstellen — gegenfalls ist die Säure arsenhaltig. — Eine anderweitige Prüfung auf Arsen ist folgende: Man giesst in ein Reagensglas etwa eine Drachme reines Wasser, darauf behutsam ebensoviel von der zu prüfenden Säure und endlich dem Volum nach gleichviel officinelle reine Salzsäure. Man taucht nun in dieses Gemenge einen blanken Streifen Kupferblechs und erwärmt gelinde — bei Anwesenheit von Arsen färbt sich das Kupfer dunkel durch reducirtes Arsen;

c. schwefelsauren Eisenoxyduls: Man giesst in einen Probirkelch etwas von einer kalt gesättigten Auflösung von krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul und darauf behutsam em Volum nach ebensoviel von der zu prüfenden Säure hinzu, indem man dieselbe am Glase, welches man etwas geneigt hält, langsam herunterfliessen lässt — es darf an der Stelle, wo sich die beiden Flüssigkeiten berühren, keine rothe oder braune Färbung eintreten, gegenfalls ist Salpetersäure vorhanden (vgl. § 173). — Eine einigermassen ähnliche Reaction tritt übrigens auch ein, wenn die Schwefelsäure Spuren von seleniger Säure enthält. Die Reaction rührt im letzteren Falle von abgeschiedenem fein zertheilten Selen her, welches sich nach längerer Zeit, schneller nach dem Verdünnen mit Wasser, zu Boden setzt, was bei der von Salpetersäure herrührenden Reaction nicht der Fall ist.

Chemisches Verhalten der Schwefelsäure

§ 67. Die Schwefelsäure besitzt im höchsten Grade den Charakter der Sauerheit und die Fähigkeit, chemische Verbindungen mit andern Körpern einzugehen, wenn sie mit solchen in Berührung gesetzt wird. Sind diese Körper von der Art, dass eine unmittelbare Vereinigung nicht stattfinden kann, so erleiden sie in den meisten Fällen eine Umwandelung, mithin eine Zerstörung, so dass ein neuer Körper entsteht, der dem Verbindungsbestreben der Schwefelsäure mehr oder weniger zu genügen vermag. Daher

a. findet beim Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Wasser in Folge vor sich gehender Vereinigung und daraus hervorgehender Verdichtung (vgl. oben) Wärmeentwickelung statt. Es bilden sich zunächst chemische Verbindungen von Schwefelsäure mit verschiedenen Wassermengen, deren specielle physikalische Eigenschaften (specifisches Gewicht, Siedepunkt, Erstarrungspunkt) mit den berechneten nicht übereinstimmen. Mehr als drei Aequiv. Wasser nimmt die Schwefelsäure jedoch chemisch nicht auf, obwohl sie auch dann noch in hohem Grade hygroskopische Eigenschaften besitzt. Daher wird auch beim Vermischen von dreifach-gewässerter Schwefelsäure mit Schnee oder Eis eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung veranlasst, in Folge des erfolgenden raschen Zerfliessens des des Schnees oder Eises; (zu Wasser,)

b. veranlasst die Schwefelsäure die Oxydation der meisten Metalle, entweder, (zu Metallen)

wenn mit Wasser verdünnt, auf Kosten des Wassers (Eisen, Zink, Cadmium, Zinn), oder, wenn unverdünnt und erwärmt, auf Kosten ihrer selbst (Kupfer, Quecksilber, Silber), indem sie in letzterem Falle zur Hälfte zu schwefeliger Säure desoxydirt wird. Gold und Platina werden nicht angegriffen;

zu Salzen

c. zersetzt die Schwefelsäure die Salze anderer Säuren, der Base oder des sich auf Kosten von Wasser oxydirenden Radicals sich bemächtigend und die Säure oder das Oxygenoid abscheidend, welches mit dem Wasserstoff des zerlegten Wassers zu einer sogenannten Wasserstoffsäure sich vereinigt. Dies ist eine für die chemische Technik höchst wichtige Eigenschaft der Schwefelsäure;

und zu organischen Substanzen.

d. zerstört die Schwefelsäure fast alle organischen Substanzen, und zwar, bei Vermeidung von Wärme und einem zu grossen Uebermaass an Säure, meistentheils die Bildung von Wasser, womit ein Theil der Säure zu gewässerterer Säure sich verbindet, und gleichzeitig von einer gepaarten Schwefelsäure, deren Paarling aus Schwefelsäure und dem, was von der organischen Substanz nach Austritt von Wasserbestandtheilen übrig bleibt, besteht, veranlassend, so mit dem Weingeiste (vgl. § 139), dem Indigo, der Holzsubstanz u. v. a. In manchen Fällen, besonders bei Anwendung von rauchender oder auch von wasserleerer Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid), nimmt der Sauerstoff eines Theils der Schwefelsäure an der Wasserbildung Theil und der gebildete Paarling enthält auch den Rest dieser Schwefelsäure in seiner Zusammensetzung, so die Sulfessigsäure = 2HO, $C^4{H^4 \atop SO^2}O^3SO^3$, die Sulfobenzoësäure = 2HO, $C^{14}{H^4 \atop SO^2}O^3SO^3$ u. s. w. Nennt man das Substituens (SO^2) in diesen Säuren Sulfoxyl, so können die betreffenden Säuren als sulfoxylirte Säuren bezeichnet werden (vgl. § 145 E.);

Die Schwefelsäure als Gift.

e. darf die Schwefelsäure nur nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser oder Weingeist als Arzneimittel gereicht werden, gegenfalls sie durch Zerstörung des organischen Gewebes giftig wirkt. In Fällen, wo eine derartige Vergiftung stattgefunden hat, ist die schnelle Anwendung von in Wasser zerrührter gebrannter Magnesia in Verbindung mit schleimigen oder öligen Substanzen das zweckmässigste Mittel, um die in den innern Wegen noch vorhandene Säure unschädlich zu machen. Innerlich genossene verdünnte Schwefelsäure findet sich im Harne nicht als freie Säure wieder, sondern im Zustande von Schwefelsäuresalzen;

Schwefelsäuresalze.

f. verbindet sich die Schwefelsäure mit allen basischen Oxyden zu Salzen (Schwefelsäuresalze, *Sales sulfurici*, *Sulfates*), welche mit Ausnahme derjenigen, die Baryt, Strontian, Bleioxyd und Kalk als Basis enthalten, in Wasser mehr oder weniger reichlich löslich sind. Am wenigsten löslich (1 : 43000) ist der schwefelsaure Baryt, daher man sich auch eines löslichen Baryumsalzes (gewöhnlich des Chlorbaryums oder des salpetersauren Baryts) zur Erkennung von Schwefelsäuresalzen in Lösungen bedient, nachdem diese letzteren zunächst mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt worden. In Wasser unlösliche Salze werden behufs der Prüfung auf Schwefelsäure am besten zunächst in fein gepulvertem Zustande mit einer Lösung von chemisch reinem kohlensauren Natron gekocht, die Abkochung dann filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und nun eine Auflösung von Chlorbaryum zugefügt (vgl. ausserdem S. 96). Die normalen Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien, den alkalischen Erden, der Magnesia, dem Silberoxyd, sind vollkommen neutral, und es verhält sich in ihnen der Sauerstoffgehalt der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3; man sagt daher, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure sei = $1/3$ ihres Sauerstoffgehalts, und bezeichnet alle Schwefelsäuresalze, in welchen dieses Verhältniss obwaltet, als neutrale oder normale Schwefelsäuresalze, wiewohl die Mehrzahl von denen, welche ein Schwermetalloxyd, und besonders diejenigen, welche eine mehrsäurige Base (Thonerde, Eisenoxyd) enthalten, sauer reagiren.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure geschieht durch Ueberführung derselben in schwefelsauren Baryt, dessen Zusammensetzung = $BaOSO^3$ = 116,5,

Product von der Verbrennung des Schwefels in Sauerstoffgas oder härischer Luft. Sie entsteht aber auch sehr leicht aus Schwefel- wenn dieser letztern $^1/_3$ des Sauerstoffs entzogen wird, so z. B. Erwärmen von englischer Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber, unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Metalloxyd $2HOSO^3 = SO^2 + MeOSO^3 + 2HO$), ferner beim Erwärmen von trirter Schwefelsäure mit Kohle unter gleichzeitiger Bildung von säure und Kohlenoxyd ($2C + 3HOSO^3 = 3SO^2 + CO^2 + CO +$ endlich beim Erwärmen von concentrirter Schwefelsäure mit Schwe- $+ 2HOSO^3 = 3SO^2 + 2HO$). Die beiden letzteren Methoden sind hlfeilsten und bequemsten.

der schwefeligen Säure.

Fig. 55.



Bereitung schwefeligsaurer Salze.

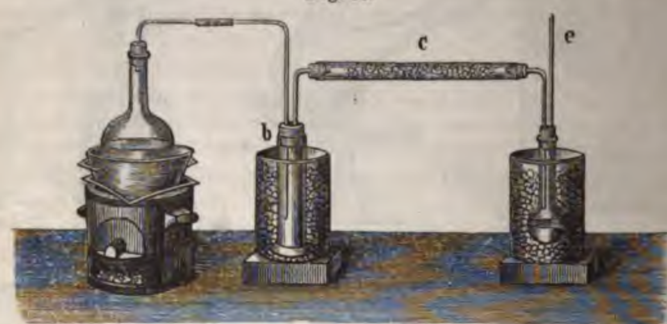
Anwendung von Kohle füllt man eine Retorte *A* (Fig. 55) zur Hälfte mit ossen Kohlenstückchen, fügt so viel englische Schwefelsäure hinzu, dass hle mit letzterer einen Brei bildet, und verbindet dann die Retorte mittelst icken Kittes aus Mehl, Leinmehl und Wasser und eines darüber gebunde- it demselben Kitte überstrichenen Leinwandstreifens luftdicht mit einer en Vorlage *B*, in deren Tubus das Gasableitungsrohr befestigt ist. Die wird in einer Sandcapelle ziemlich hoch mit Sand umgeben und erhitzt. Vorlage sammelt sich Wasser und etwas Schwefelsäure, während die Gase

dieser letztern aber eine mehr weite als hohe Flasche zu nehmen. Bei Anwendung solcher Vorrichtung kann, wie leicht einzusehen, ein Aufsteigen der Flüssigkeit in die Vorlage nicht eintreten, da überdem der wasserleere Raum auch zum Theil mit nicht absorbirbaren Gasarten angefüllt ist. — Fast in ähnlicher Weise kann bei Anwendung von Schwefel anstatt Kohle verfahren werden. Auf 6 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure wird 1 Gewichtstheil Schwefel in Stücken genommen. Der Schwefel schmilzt zunächst, schwimmt dann als ein durchsichtiger hyacinthrother Klumpen auf der heissen Schwefelsäure und wird allmälig gleichzeitig mit letzterer in schwefelige Säure übergeführt. Geringe Mengen von beiden gehen mit dem Wasser in die Vorlage über, die schwefelige Säure entweicht gasförmig durch das Gasableitungsrohr. Da hier keine unabsorbirbaren Gase auftreten, so ist ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zwar eher möglich als bei Anwendung von Kohle, wird aber bei Anwendung der obigen Vorrichtung und bei einiger Vorsicht nicht leicht eintreten.

Wasserleere flüssige schwefelige Säure.

Geschieht die Erzeugung des Schwefeligsäuregases in der Absicht, dasselbe durch Anwendung von Kälte zu flüssiger schwefeliger Säure zu verdichten, so ist dessen Erzeugung mit Anwendung von Kohle nicht zulässig, da es zu diesem Zwecke von anderen Gasen frei sein muss. Man benutzt in solchem Falle am zweckmässigsten Kupferdrehspähne und concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, und leitet das Gas zunächst in ein durch umgebendes Eis auf 0° erkaltetes Gefäss (*b*, Fig. 56), darauf durch ein mit Stücken von Chlorcalcium gefülltes Rohr (*c*), um alle Feuchtigkeit zu beseitigen, und endlich in ein langhalsiges Kölbchen (*d*) von starkem Glase, welches mit einer Mischung aus Eis und Kochsalz umgeben und hierdurch bis unter — 10° abgekühlt ist. Durch das in eine offene feine Spitze ausgehende Rohr (*e*) entweicht die in dem Apparate enthaltene atmosphärische Luft und das nicht verflüssigte Schwefeligsäuregas.

Fig. 56.



Eigenschaften der schwefeligen Säure.

§ 69. Die schwefelige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, aber unter gewöhnlichem Luftdrucke schon durch eine Kälte von — 10°, welche leicht mittelst gestossenen Eises und Kochsalzes erreicht wird, zu einer Flüssigkeit verdichtbar. Wasser absorbirt bei + 15° sein 37faches Volum an Schwefeligsäuregas; die Auflösung stellt die gewöhnliche wässerige schwefelige Säure dar, welche im höchsten Grade den erstickenden Geruch und unangenehm stechenden Geschmack des Gases besitzt. Diese wässerige schwefelige Säure bleicht Pflanzenfarben, ebenso auch viele thierische Stoffe (Wolle, Schwämme, Knochen, Darmsaiten), absorbirt an der Luft Sauerstoff und geht in wässerige Schwefelsäure über, daher die Nothwendigkeit, sie in luftdicht verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Dieselbe Verwandlung in Schwefelsäure geschieht, wenn Chlor, Brom, Iod hineingebracht werden, doch geht hier die Oxydation auf Kosten des Wassers vor sich, dessen Wasserstoff an das Oxygenoid

ler Anwendung der schwefeligen Säure in der chemischen Praxis der analytischen Chemie. Gewisse Metalle (Zink, Zinn, Eisen) von wässeriger schwefeliger Säure ohne alle Gasentwickelung unter Bildung von schwefeligsaurem und unterschwefeligsaurem $2 Zn + 3 SO^2 + Aq. = Zn O SO^2 + Zn O S^2 O^2 + Aq.$). — Kohlen-Salze werden durch schwefelige Säure zersetzt, die Kohlensäure usgetrieben und es entstehen schwefeligsaure Salze (*Sales i, Sulfites*), von denen fast ausschliesslich nur diejenigen, welche ein ches Alkali als Basis enthalten, im neutralen Zustande in Wasser sind. Die schwefeligsauren alkalischen Erden sind in einem Ueber- von wässeriger schwefeliger Säure löslich. Die neutralen schwe- ren Alkalien hinterlassen beim Erhitzen bei Ausschluss der Luft lsaures Salz und Schwefelmetall ($4 KO SO^2 = 3 KO SO^3 + KS$). hwefeligsauren Salze sind übrigens leicht daran zu erkennen, dass n Uebergiessen mit Salzsäure ohne vorgängige Erwärmung unter kelung von durch den Geruch oder mittelst in eine Auflösung von em Kali getauchten Stärkepapiers wahrnehmbarer schwefeliger ohne gleichzeitige Trübung zersetzt werden. — Schwefelige Säure asserstoff im *statu nascente* rufen die Entstehung von Schwefelwas- gas hervor ($SO^2 + 3 H = 2 HO + HS$). Da nun auch sehr kleine von diesem letztern leicht erkennbar sind (mittelst eines in Blei- getauchten Papiers oder einer verdünnten etwas alkalisch gemach- sung von Nitro-Natrium-Eisencyanid), so kann dieses Verhalten ur Erkennung geringer Mengen von schwefeliger Säure benutzt . Jedenfalls muss man sich aber vorher überzeugen, dass das zur stoffentwickelung zu benutzende Zink nicht schon an und für sich e eines Gehaltes an Schwefelzink beim Uebergiessen mit verdünn- lorwasserstoffsäure das Auftreten von schwefelwasserstoffhaltigem stoffgas veranlasse.

). Schwefelige Säure verbindet sich unter günstigen Verhältnissen (Ein- von schwefeliger Säure auf in Wasser feinzertheiltes reines Manganhyper- nter Vermeidung aller Erwärmung) mit Schwefelsäure zu einer gepaarten welche Unterschwefelsäure oder auch Dithionsäure (*Acidum sub-* Ueberführung der schwefeligen Säure in Unter- schwefel-

$FeOSO^2$ und $FeOS^2O^5$ sich umsetzt. Aetzbaryt fällt aus der Lösung Eisenoxydulhydrat und giebt schwefeligsauren Baryt, der unlöslich ist, und unterschwefelsauren Baryt, welcher gelöst bleibt.

Unterschwefelsäure.

Die durch Zersetzung des gelösten unterschwefelsauren Baryts mittelst verdünnter Schwefelsäure gewonnene wässerige Lösung von Unterschwefelsäure kann durch Verdampfen in gelinder Wärme und zuletzt im luftverdünnten Raume bis zu einem spec. Gew. = 1,342 concentrirt werden; wird aber die Lösung stärker erhitzt, so zerfällt die Säure in schwefelige Säure und Schwefelsäure. Die wässerige Unterschwefelsäure wird durch concentrirte Salpetersäure, wässeriges Chlor in der Kälte nicht oxydirt, zersetzt auch nicht Uebermangansäure, Mangan- und Bleihyperoxyd, Goldoxyd, liefert mit allen Basen in Wasser lösliche Salze, Unterschwefelsäuresalze (*Sales subsulfurici s. dithionici, Subsulfates*), welche in der Hitze und auch beim Kochen mit wässeriger Salzsäure in entweichende schwefelige Säure und Schwefelsäuresalz zerfallen. Hat man daher die Lösung eines Unterschwefelsäuresalzes zunächst mit etwas aufgelöstem Chlorbaryum und hierauf mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so findet, wofern nichts von einem Schwefelsäuresalz vorhanden war, in der Kälte keine Trübung statt, wohl aber allmälig, wenn das Gemisch bis zum Kochen erhitzt wird, — es fällt unter diesen Verhältnissen schwefelsaurer Baryt nieder, während gleichzeitig schwefelige Säure entweicht.

Ueberführung der schwefeligen Säure in unterschwefelige Säure.

Wird schwefelige Säure im Zustande neutraler Verbindung mit einem Alkali mit Schwefel gekocht, so wird von letzterem ebensoviel, als in der schwefeligen Säure enthalten, aufgenommen. Diese letztere ist nun in eine gepaarte schwefelige Säure verwandelt, deren Paarling Schwefel ist; aus $KOSO^2$ und S ist nämlich KO, SSO^2 geworden. Man nennt diese Säure gewöhnlich unterschwefelige Säure oder auch dithionige Säure (*Acidum subsulfurosum s. dithionosum*) und stellt deren Zusammensetzung durch die Formel S^2O^2 dar. Sie entsteht ausserdem bei der Einwirkung von wässeriger schwefeliger Säure auf Zink, Zinn, Eisen (vgl. oben), ebenso durch Einwirkung der Luft auf Schwefelalkalimetalle und bei der Behandlung von Schwefel mit ätzenden Alkalien auf nassem Wege (vgl. S. 98). Versucht man, die unterschwefelige Säure durch eine stärkere Säure, z. B. verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, aus einem ihrer Salze abzuscheiden, so zerfällt die freigewordene Säure allmälig mehr oder weniger vollständig, je nach der Concentration der Lösung, in Schwefel und schwefelige Säure. Dieses Verhalten wird zur Erkennung der unterschwefeligsauren Salze benutzt, kommt aber auch den tri-, tetra- und pentathionsauren Salzen zu; die ersteren unterscheiden sich aber von den drei letzteren wesentlich dadurch, dass sie in erwärmte concentrirte Salpetersäure behutsam eingetragen zu Schwefelsäuresalzen und freier Schwefelsäure oxydirt werden und die erzeugte Schwefelsäure zusammengenommen doppelt so viel beträgt, als erforderlich sein würde, um mit der vorhandenen Base ein neutrales Salz zu erzeugen. Ausserdem werden auch die unterschwefeligsauren Alkalien beim Erwärmen mit einer Lösung von Kalihydrat nicht zersetzt, was mit den letzteren Salzen der Fall ist. Unterschwefeligsaure Alkalien liefern beim Erhitzen bei Ausschluss der Luft schwefelsaures Salz und Fünffach-Schwefelalkalimetalle ($4KOS^2O^2 = 3KOSO^3 + KS^5$).

Ueberführung der schwefeligen Säure in Trithionsäure.

Wird in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Alkali Schwefeligsäuregas in reichlichem Uebermaass eingeleitet und diese Mischung mit gewaschenem Schwefel bei einer Temperatur zwischen 50 bis 60° C. digerirt, bis die gelbe Flüssigkeit wieder farblos geworden, so enthält letztere nun das Salz einer neuen Säure, welche Trithionsäure (Niederschwefelsäure von Gmelin) genannt worden, weil in 1 Aequiv. derselben 3 Aequiv. Schwefel enthalten sind. Die Zusammensetzung entspricht nämlich der empirischen Formel S^3O^5, und die Entstehung beruht darauf, dass zunächst unterschwefeligsaures Salz sich bildet, welches dann mit der schwefeligen Säure in das neue Salz und freien Schwefel sich umsetzt, nämlich: $2KOS^2O^2 + 3SO^2 = 2KOS^3O^5 + S$. Dieselbe Säure entsteht auch, wenn eine Lösung von unterschwefeligsaurem Zinkoxyd der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefelzink, nämlich: $2ZnOS^2O^2 = ZnS + ZnOS^3O^5$.

Die Trithionsäure ist isolirbar, zerfällt aber beim Erwärmen der wässerigen Lösung leicht in Schwefelsäure, schwefelige Säure und Schwefel. Trithionsäuresalze,

terschwefeligsaure Salze, in Wasser gelöst oder zerrührt, lösen Iod ohne g auf unter Bildung von Iodmetall und einem Salze einer noch schwefeln gepaarten Säure, welche in 1 Aeq. 4 Aeq. Schwefel enthält, daher auch **thionsäure** genannt wird. Ihre Entstehung lässt sich durch nachstehende ng veranschaulichen: $2NaOS^2O^2 + I + Aq. = NaI + NaOS^4O^5 + Aq.$). Weingeist können beide Natriumverbindungen von einander getrennt

Ueberführung der schwefeligen Säure in Tetrathionsäure und

Tetrathionsäure ist isolirbar und minder leicht zersetzbar als die vorher-; die wässerige Lösung kann durch Verdampfen concentrirt werden, die rirte zerfällt aber beim Erhitzen ebenfalls in Schwefelsäure, schwefelige und Schwefel. Mit einem Uebermaasse von Kalilösung erwärmt geht die ionsäure in unterschwefelig- und schwefeligsaures Kali über ($= 2KOS^4O^5$ $+ Aq. = 3KOS^2O^2 + 2KOSO^2 + Aq.$). Eine Lösung von Einfachelkalium anstatt Aetzkali's veranlasst die Ueberführung in unterschwefelig-Kali allein, doch wird gleichzeitig Schwefel abgeschieden ($KOS^4O^5 + KS$ $S^2O^2 + S$). — Tetrathionsaures Kali bei Ausschluss der Luft erhitzt chwefelsaures Kali, schwefelige Säure und Schwefel ($= KOS^4O^5 =$ $+ SO^2 + 2S$).

---

llich entsteht beim Aufeinanderwirken von Schwefelwasserstoff auf in Wasiste schwefelige Säure die **Pentathionsäure** $= S^5O^5$ ($= 5HS + 5SO^2 =$ $5HO + S^5O^5$). Auch diese Säure ist isolirbar, ist im isolirten Zustande beständig, kann im Wasserbade bis zum specif. Gew. von 1,3, im Vacuum 22° C. sogar bis 1,6 concentrirt werden. Hierdurch unterscheidet sich diese wesentlich von der dithionigen Säure (S^2O^2), mit welcher sie in der pro-en Zusammensetzung übereinstimmt und worin sie sich auch unter dem e starker Basen verwandelt ($2KOS^5O^5 + 3KO + Aq. = 5KOS^2O^2$). önnte die Zusammensetzung der Pentathionsäure möglicher Weise auch dere sein, als die angegebene, vielleicht HS, S^4O^5 oder HS^2, S^3O^5. In der rfällt dieselbe in der Siedehitze auch in Schwefelsäure, schwefelige Säure, l und Schwefelwasserstoff. Für die letztere Art von chemischer Constisprieht auch der Umstand, dass beim Zusatze von Kalilösung zur wässeri-sung der Säure sofort eine Trübung durch Abscheidung von Schwefel

in Pentathionsäure.

Wasserstoffsulfid.

$HS = 17$.

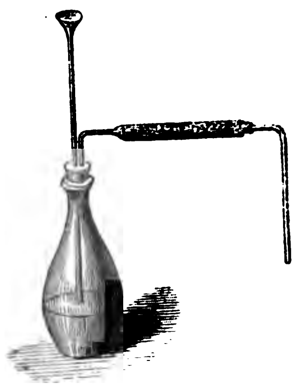
(Sulfidum hydricum, Acidum sulfhydricum.)

gewöhnlich unter Anwendung des einen oder des andern der Fig. 57 und 58 abgebildeten Apparate behufs der künstlichen Erzeugung von Schwefelwasserstoff eingeschlagen, nämlich:

$$FeS + HOSO^3 + Aq. = HS + FeOSO^3 + Aq.$$

Apparate zur Gewinnung von Schwefelwasserstoffgas.

Fig. 57.

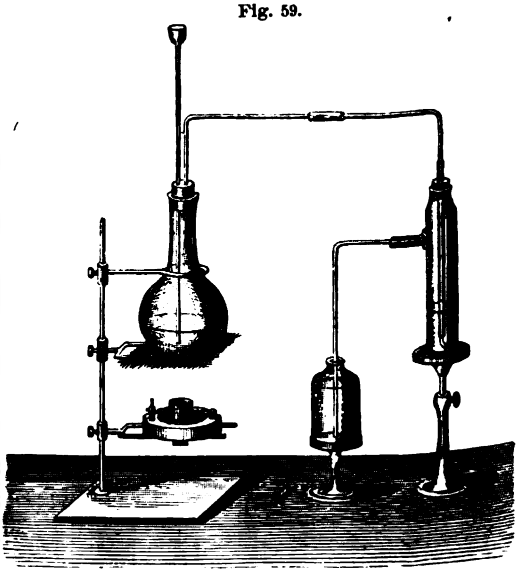


In der Flasche des kleinen Apparats (Fig. 57) ist künstlich gewonnenes Schwefeleisen enthalten, worauf durch die Trichterröhre englische Schwefelsäure, welche mit der 4—5fachen Menge Wasser verdünnt ist, gegossen wird. Der Schwefelwasserstoff entweicht gasförmig durch das Gasabführungsrohr und kann entweder in Wasser, behufs der Gewinnung von Schwefelwasserstoffwasser, oder in Alkalilösung, behufs der Gewinnung von Alkalisulfhydrat, oder endlich in die zu fällende Metalllösung eingeleitet werden. In dem weitern Theile des Gasabführungsrohrs ist etwas Baumwolle enthalten, um bei zu stürmischer Einwirkung überspritzte kleine Theile von der eisenhaltigen Flüssigkeit zurückzuhalten. — Bei qualitativen Untersuchungen kann man sich fast immer des Schwefelwasserstoffwassers bedienen. Ist es aber nothwendig, öfters längere Zeit hindurch das Gas durch eine Flüssigkeit zu leiten, so ist es zweck-

Fig. 58.



Fig. 59.



mässig eines Apparats sich zu bedienen, bei welchem man den Strom des Gases willkürlich unterbrechen kann. Einen solchen stellt die obenstehende Figur 58 dar. In dem in der innern Glocke an einem Messingstabe hängenden durchlöcherten Bleikorbe ist Schwefeleisen in groben Stücken enthalten. Der äussere Cylinder wird vor dem Einsetzen des innern bis zu $^2/_3$ mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, darauf bei geöffnetem Hahne der innere Apparat eingestellt und, sobald die Glocke von der Flüssigkeit erfüllt ist, der Hahn geschlossen. — Das mittelst Schwefeleisen erzeugte Schwefelwasserstoffgas enthält mehrentheils Wasserstoffgas beigemengt, was in den wenigsten Fällen von Nachtheil ist. Um aber erforderlichen Falls wasserstoffgasfreies Schwefelwasserstoffgas zu erhalten, lässt man concentrirte Chlorwasserstoffsäure, unter gelinder Erwärmung, auf fein gepulvertes

72. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von eigenthüm- unangenehmen Geruche, verflüssigbar, sogar krystallisirbar, ent- h. Die Producte der Verbrennung sind bei Uebermaass von Sauerstoff: und schwefelige Säure; bei Uebermaass von Schwefelwasserstoff: und abgeschiedener Schwefel. Aber auch wenn die Verbrennung hwefelwasserstoffgasstromes innerhalb eines übermässig grossen luft- n Raumes stattfindet, kann in Folge einer durch Abkühlung bedingten ommenen Verbrennung Schwefel unverbrannt abgeschieden werden. menge aus Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas oder atmos- her Luft explodirt bei Annäherung eines entflammten Körpers mit Heftigkeit. Das Schwefelwasserstoffgas ist giftig, in Wasser bis bis 4 fachen Volum (je nach der Temperatur) löslich. Die Lösung ewöhnlich den Namen **Schwefelwasserstoffwasser** (*Aqua hy- nica s. hydrosulfurata*). Man nimmt zu dessen Bereitung frisch aus- tes und bei Abschluss der Luft wieder erkaltetes Wasser, gegenfalls ch Abscheidung von Schwefel in Folge der oxydirenden Einwirkung erstoffs der im Wasser gelössten Luft auf den Wasserstoff weisslich- wird. Aus gleichem Grunde muss das Schwefelwasserstoffwasser, s seine Wirksamkeit unvermindert bewahren soll, in vollkommen lten und luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Auch gewisse in Lösung befindliche höhere Oxyde und Chloride (z. B. xyd und Eisenchlorid), ebenso durch Chlor, Brom und Iod, durch , Brom- und Iodsäure und durch schwefelige Säure wird aus dem elwasserstoff Schwefel abgeschieden. Findet sich dagegen mit elwasserstoff imprägnirtes Wasser bei einer Temperatur zwischen 50° mit Luft in Berührung, so entsteht nebst Wasser gleichzeitig chwefelsäure. Der aus Schwefelwasserstoff durch Einwirkung oxy- r Mittel abgeschiedene Schwefel erscheint immer weiss, nie gelb, im Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs.

chemischer Beziehung verhält sich das Wasserstoff-Sulfid wie eine daher auch die ehemals übliche, aber unrichtig gebildete Benen- **Iydrothionsäure**, und verbindet sich mit alkalischen Sulfureten hydraten, so mit Schwefelkalium zu Kalium-Sulfhydrat = KS, HS. Es die meisten Schwermetalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle

Chemisches Verhalten des Schwefelwasserstoffs.

nur dann eine Fällung statt, wenn die mineralsaure Lösung neutral oder alkalisch reagirt, nicht aber wenn sie ein gewisses Uebermaass von Mineralsäure enthält (Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Uran). In Lösungen, welche alkalische, alkalisch-erdige und rein erdige Oxyde oder Chloride enthalten, entsteht durch Schwefelwasserstoff unter keinen Umständen eine Fällung. Alle diese Verhältnisse machen den Schwefelwasserstoff zu einem höchst wichtigen Reagens. Der sogenannte *Liquor vini probatorius* der älteren, die *Aqua hydrosulfurata acidula* der neueren Pharmakopöen ist im Wesentlichen eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure oder Weinsäure, um die Fällung solcher Metalle, die aus saurer Lösung nicht fällbar sind, namentlich Eisen, zu verhindern. — In den sogenannten geschwefelten Mineralwässern findet sich das Wasserstoffsulfid fertig gebildet vor und kann hier, wie anderweitig, leicht durch den Geruch, die Wirkung auf Blei- und Silbersalze und auf eine alkalische verdünnte Lösung von Nitro-Natrium-Eisencyanid erkannt werden. Die quantitative Bestimmung geschieht am schnellsten mittelst einer titrirten Iodlösung.

Flüssiger Schwefelwasserstoff.

Ausser dem gasförmigen Schwefelwasserstoffe, worin beide Elemente zu gleichen Auquivalenten enthalten sind, ist noch eine zweite schwefelreichere Verbindung bekannt, deren quantitative Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur ölartig flüssig, von braungelber Farbe, sehr widerlichem Geruche, im Wasser untersinkend. Sie entsteht wenn die wässerige Lösung eines alkalischen Polysulfurets in mäsig concentrirte Salzsäure gegossen wird. Durch vieles Wasser, noch leichter beim Zusammenbringen mit alkalischen Lösungen, wird sie schnell zersetzt in Schwefelwasserstoff und sich abscheidenden Schwefel.

4. Selen.

Se = 39,7.

Selen.

§ 73. Das Selen wurde 1817 von Berzelius im Schwefelschlamme der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm aufgefunden und in Rücksicht auf manche Uebereinstimmungen mit dem Tellur mit obigem Namen (abgeleitet von σελήνη, Mond) belegt. Es ist in diesem Schlamme in der Form von freiem Selen, Selenquecksilber, selensaurem und selenigsaurem Bleioxyd enthalten. Es kommt ursprünglich nur im Mineralreiche vor, und zwar nie frei, sondern immer in Verbindung mit anderen Körpern, besonders Metallen, am häufigsten mit Blei (bei Tilkerode am Harz), aber auch da nur sparsam, gehört daher zu den seltneren chemischen Elementen. Im isolirten Zustande erscheint der Selen starr, durchscheinend roth oder auch bleigrau, besitzt ein spec. Gew. = 4,3, schmilzt bei etwa 400° C., siedet bei 700°; der Dampf ist gelb, fängt an der Luft Feuer, verbrennt mit bläulicher Flamme zu farblosem gasigen Selenoxyd SO und fester seleniger Säure SO^2 unter Verbreitung eines höchst unangenehmen Geruches nach faulem Rettig, welcher von dem Selenoxyd herrührt und für die Erkennung des freien, sowie des mit Metallen verbundenen Selens charakteristisch ist. Von conc. Schwefelsäure wird das Selen mit grüner Farbe gelöst, durch Wasser wieder abgeschieden. Von Salpetersäure wird es zu seleniger Säure oxydirt. Durch Schmelzen mit Salpeter entsteht selensaures Kali.

Die selenige Säure (SO^2) ist weiss, krystallisirbar, in Wasser löslich, giebt nur mit den eigentlichen Alkalien im Wasser lösliche Salze. Die übrigen Salze werden durch Salpetersäure und Salzsäure gelöst, sofern diese letztere nicht die Entstehung eines anderweitigen unlöslichen Chlormetalls veranlasst. Schwefelwasserstoff bringt in der wässerigen Lösung der selenigen Säure und ebenso in den Lösungen der selenigsauren Salze in Salzsäure einen citrongelben Niederschlag (ein Gemenge aus Selen und Schwefel) hervor, welcher in Salmiakgeist unlöslich

6. Chlor.

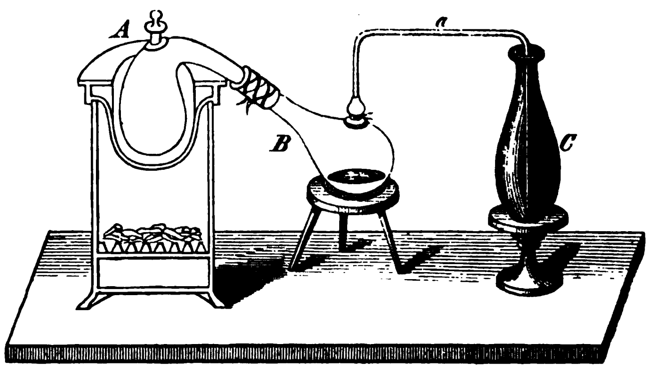
$Cl = 35,5.$

Geschichtliches über das Chlor.

§ 75. Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei der Behandlung eines Braunsteinerzes mit Salzsäure entdeckt und im Sinne der damals herrschenden phlogistischen Theorie dephlogistisirte Salzsäure genannt, später erhielt es den Namen oxydirte Salzsäure, bis endlich 1809 durch die Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard einerseits und von H. Davy anderseits seine Eigenthümlichkeit als einfaches Element festgestellt und demselben von Davy der Name Chlorin (abgeleitet von χλωρός, grünlichgelb) mit Beziehung auf seine Farbe gegeben wurde, welcher später die obige Abkürzung erfuhr. — Das Chlor ist in der Natur sehr verbreitet, aber nie frei, sondern fast immer in Verbindung mit Metallen, am allerhäufigsten mit Natrium im Chlornatrium oder sogenannten Kochsalz. Man scheidet das Chlor aus dem Chlornatrium gewöhnlich mittelst Manganhyperoxyds (Braunstein) ab nach vorgängiger Verwandlung desselben in Chlorwasserstoff durch Hilfe von wasserhaltiger Schwefelsäure, und zwar entweder, indem man je einen Gewichtstheil Kochsalz und Braunstein in einem Kolben oder einer Retorte (Fig. 60) von

Gewinnungsweise.

Fig. 60.



passender Grösse mit einem Gemisch aus 3 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure und doppelt soviel Wasser übergiesst und gelinde erwärmt, oder indem man in einem ähnlichen Apparat mit 1 Gewichtstheil grob gepulvertem Manganhyperoxyd und 3 Gewichtstheilen roher starker Salzsäure von 1,16 specifischem Gewicht, deren Aequivalent 114,5 ist, da darin auf 36,5 Chlorwasserstoff (= HCl) 78 Wasser enthalten sind, in gleicher Weise operirt. Die Retorte ist mit einer Vorlage *B* luftdicht verbunden, worin etwas Wasser, zur Aufnahme der unzersetzt entweichenden Salzsäure bestimmt, enthalten ist; durch das Gasableitungsrohr *a* wird das Chlorgas in das Gefäss C übergeführt, welches entweder leer oder mit Wasser oder mit irgend einer andern Flüssigkeit, je nach dem Zwecke der Chlorentwickelung, gefüllt ist. Beide Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

Gewinnung von Chlor mittelst Braunstein.

$$1.\quad \underset{58,7}{NaCl} + \underset{43,6}{MnO^2} + \underset{147}{3HOSO^3} + \underset{294}{Aq.} = NaOHO2SO^3 + MnOSO^3 + Aq. + Cl;$$

$$2.\quad \underset{43,6}{MnO^2} + \overbrace{2HCl \text{ mit } 68\,\%\text{ Wasser}}^{229} = MnCl + 2HO + Aq. + Cl.$$

eim Zusammenbringen von flüssiger Chlorwasserstoffsäure mit Manganhyper- färbt sich in der Kälte die Flüssigkeit braun, indem sich wohl zunächst inchlorid oder Manganhyperchlorid bildet, welches aber sehr bald, beson- beim Erwärmen, in Manganchlorür und freies Chlor zerfällt.

Der eben im Verhältnisse zu letzteren Zahlen vorgeschriebene grosse rschuss an Braunstein ist nothwendig, weil der Braunstein des Handels ls reines Hyperoxyd (MnO^2), sondern mehrentheils ein Gemenge aus rem mit sauerstoffärmeren Manganerzen und Ganggestein ist, welches mehr als 70 pCt. wirklichem Hyperoxyd entspricht. Man entgeht h solcher Unsicherheit, welche es unmöglich macht, von vornherein lenge des zu erzeugenden Chlors zu berechnen, wenn man anstatt istein rothes, d. h. zweifach-chromsaures Kali ($KO2CrO^3$) anwendet lieses in ähnlicher Weise mit roher Chlorwasserstoffsäure von 1,16 ischem Gewicht oder 32 pCt. Säuregehalt behandelt. Es entsteht Wasser, Chlorkalium und Chromchlorid, und $^3/_7$ des Chlors werden nämlich

$$\overbrace{\ldots rO^3}^{\ldots 8} + \overbrace{7HCl \text{ mit } 68 \text{ pCt. Wasser}}^{800} = 7HO + KCl + Cr^2Cl^3 + Aq. + \overbrace{3Cl.}^{106,5}$$

zen rothes chromsaures Kali und 11 Unzen rohe Salzsäure von 1,16 ischem Gewicht liefern somit auf diese Weise sehr nahe anderthalb 1 (denn 147,8 : 106,5 = 2 : 1,44) oder gegen 800 Cubikzoll Chlor- 100 Cubikzoll wiegen nämlich bei + 9° C. sehr nahe 90 Grane), e 320 bis 400 Cubikzoll oder 12 bis 15 Pfund kaltes Wasser zur sung bedürfen (1 Cubikzoll Wasser wiegt nämlich sehr nahe 294 , 400 Cubikzoll folglich = 244 Unzen). Die Temperatur des ab- enden Wassers darf nicht unter + 4° herabsinken, gegenfalls sich chuppig krystallisirendes Chlorhydrat (Cl + 10HO) bildet, welches das Rohr verstopft. Am zweckmässigsten ist eine Temperatur hen + 9 bis + 10° C. Die Bildung dieses krystallinischen Chlor- tes wird auch beobachtet, wenn ein Gefäss mit gesättigtem Chlor- r in eine bis unter 0° abgekühlten Kältemischung getaucht wird. — lieser Bereitungsweise des Chlorwassers wird nur wenig oder gar Chlorwasserstoffsäure unzersetzt verflüchtigt, einerseits weil wegen Auflöslichkeit des chromsauren Kali's die Säure allseitig mit dieser mittelst chrom- sauren Kali's.

Fig. 61.



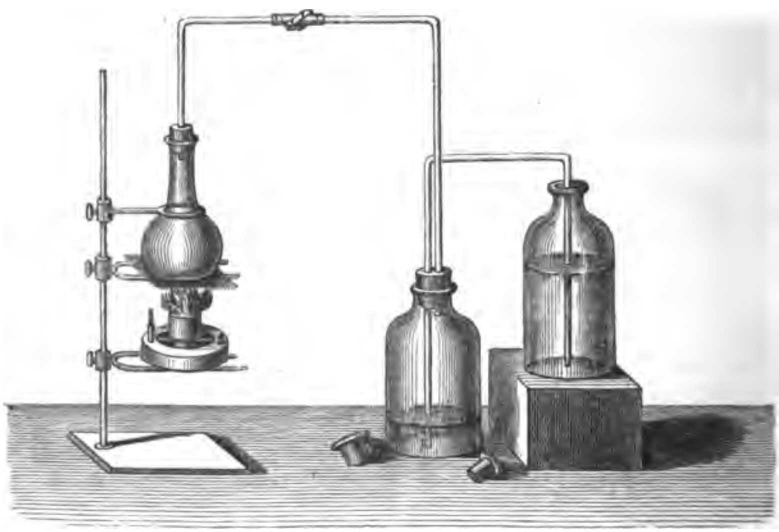
zersetzenden Substanz in Berührung sich befindet, andererseits weil die zur Austreibung des Chlors nothwendige Temperatur hier keine sehr hohe zu sein braucht, so dass bei Anwendung der im Vorhergehenden angegebenen Gewichtsmenge von den Materialien die Operation sehr leicht über der Weingeistlampe und bei Anfangs sehr gelinder Erwärmung vorgenommen werden kann.

Bereitung des Chlorwassers.

In den Kolben A (Fig. 61) wird zuerst die Salzsäure, sodann das feingeriebene chromsaure Kali eingetragen, das Ganze wird wohl umgeschüttelt, die Flasche hierauf mit einem tubulirten Kautschuckstöpfel, worin das Gasabführungsrohr a eingepasst ist, verschlossen und gelind erwärmt. Sobald durch das sich entwickelnde Chlor die atmosphärische Luft ausgetrieben und Chlorgas aus dem offenen Rohr ausströmt, wird letzteres dessen äusseres Ende etwas verschmälert und mit Talg überzogen ist, durch Einschieben in das an b bereits befindliche Stückchen Kautschuckrohr mit b luftdicht verbunden und die Gasentwickelung bei ganz mässigem Feuer unterhalten. Das Gas steigt in B, welches ganz vollständig mit destillirtem Wasser angefüllt ist, in die Höhe und wird in Folge des stattfindenden Druckes ziemlich rasch absorbirt. Bei zu rascher Entwickelung muss das Feuer für eine kurze Zeit entfernt werden. Sobald die Flüssigkeit in dem Entwickelungsgefässe dunkelgrün erscheint, ist die Chlorentwickelung vollendet. Man nimmt das Gasleitungsrohr auseinander, damit nach Entfernung des Feuers das Chlorwasser nicht in das Entwickelungsgefäss übersteige, und giesst, in dem Maasse, als das Wasser innerhalb des Retortenhalses herabsinkt, das anfangs herausgeflossene Wasser nach. Sobald keine weitere Absorption stattfindet, wird die Retorte in die dazu bestimmten Gefässe entleert, natürlich unter Beobachtung der durch die schädlichen Wirkungen des Gases auf die Athmungsorgane gebotenen Vorsichtsmaassregeln. Nöthigenfalls kann zwischen der Flasche A und der Retorte B auch eine Mittelflasche mit etwas Wasser angebracht werden, wenn das Chlorgas vor seinem Eintritte in B gewaschen werden soll.

Als Recipient für das Chlorwasser können auch, anstatt der Retorte, mit noch grösserer Bequemlichkeit 2 Flaschen von angemessener Grösse benutzt werden, wie durch die Figur 62 dargestellt ist. Beide Flaschen sind mit

Fig. 62.



gut passenden Glasstöpseln versehen und dienen überhaupt als Vorrathsgefässe für das Chlorwasser. Bei Ausführung der Operation wird die eine Flasche mit

lso vorgerichtet, wird der Chlorentwickelungsapparat erwärmt und, sobald as aus demselben auszuströmen beginnt, die atmosphärische Luft folglich rieben ist, die Verbindung mit der mit Wasser angefüllten Flasche her-. Das Chlorgas, dessen Entwickelung man möglichst langsam vor sich lässt, sammelt sich in der ersten Flasche, während das Wasser in dem in die leere zweite Flasche überfliesst. Sobald dies sich vollendet, wird rbindende Kautschuckrohr durch Schnüren oder besser mittelst einer Klammer lossen, der Chlorentwickelungsapparat entfernt, und das Uebrige bedeckt lbst überlassen, bis das Wasser allmälig zurückgestiegen und mit dem ase sich gesättigt hat. Man nimmt dann den tubulirten Stöpsel sammt apparat hinweg, verschliesst die Flasche mit den Glasstöpseln und bewahrt tere als Vorrathsgefäss für das Chlorwasser an einem dunkeln Orte auf. mgeht auf diese Weise das lästige Ausfüllen und erhält eine möglichst gte Lösung. — Benutzt man, anstatt der mit Paraffin durchtränkten Kork-, Stöpsel aus vulkanisirtem Kautschuck, so kann das Chlorwasser etwas eisäurehaltig werden, was in gewissen Fällen, z. B. bei der Prüfung auf elige Säure, vermieden werden muss.

Erkennung des Chlors und Prüfung des Chlorwassers.

76. Das Chlor ist leicht an der Farbe, dem eigenthümlichen ver-len Geruche, der bleichenden Wirkung, die es sowohl als Gas, als ls wässerige Lösung auf vegetabilische Farbestoffe ausübt, und dem lten gegen iodkaliumhaltigen Stärkekleister, sowie auf eine klare ung von Chlorbaryum in wässriger schwefeliger Säure, zu erkennen. hlorwasser (*Aqua chlorata*, *Liquor chlori s. Chlorum solutum Ph.* at Farbe und Geruch des Gases und enthält, wenn es mit Umsicht t worden, 2 Grane und wohl etwas darüber Chlor in der Unze, was m besten durch quantitative Feststellung seiner oxydirenden Wirk-it ermitteln kann. Als Mittel hierzu können krystallinisches schwefel-Eisenoxydul und auch arsenige Säure dienen.

Schwefelsaures Eisenoxydul in etwas verdünnter Schwefelsäure gelöst urch Chlorwasser unter Bildung von Chlorwasserstoff in schwefelsaures xyd übergeführt, nämlich:

$$\overbrace{(FeOSO^3 7HO)}^{278} + Aq. + HOSO^3 + \overbrace{Cl}^{35,5} = Fe^2O^3 3SO^3 + Aq. + HCl.,$$

erfordern 16 Grane krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul zur Oxy-2 Gran Chlor (oder 1000 Milligramme von ersterem erfordern 125 von letz-denn 35,5 : 278 = 2 : 16 oder = 125 : 1000. Dass die Verwandelung

Quantitative Prüfung des Chlorwassers.

b. Arsenige Säure in verdünnter Salzsäure gelöst, wird durch Chlorwasser unter Bildung von Chlorwasserstoff zu Arsensäure oxydirt, nämlich

$$\underbrace{AsO^3}_{99} + 2HO + \text{(verdünnte Salzsäure)} + \underbrace{2Cl.}_{71} = AsO^5 + 2HCl. + \text{(verdünnte Salzsäure)}$$

Zwei Grane Chlor werden somit durch 2,8 Gr. arseniger Säure zum Verschwinden gebracht, denn 71 : 99 = 2 : 2,8. Bereitet man sich daher eine Auflösung von 28 Granen arseniger Säure in 972 Gr. verdünnter Salzsäure (1 offic. Salzsäure auf 9 destillirten Wassers), so entsprechen je 100 Granen von dieser Flüssigkeit 2 Granen Chlor und können in ähnlicher Weise wie schwefelsaures Eisenoxydul zur quantitativen Prüfung des Chlorwassers dienen. Um zu erkennen, wenn die Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure vollendet ist, hat man nur nöthig, der Probeflüssigkeit zunächst durch einige Tropfen Indigolösung eine schwache blaue Färbung zu ertheilen. Das Chlor, welches bei Abwesenheit von arseniger Säure auf die blaue Färbung sogleich bleichend einwirken würde, übt im gegenwärtigen Falle diese Wirkung erst dann aus, wenn alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist. Diese Prüfung hat demnach vor der mit Eisenoxydullösung den Vorzug der grösseren Bequemlichkeit, erfordert aber doch wegen der grossen Giftigkeit des Prüfungsmittels besondere Vorsicht.

c. Eine anderweitige quantitative Prüfungsweise des Chlorwassers beruht auf dem Verhalten des Chlors zu Iodkalium, welches durch Chlor in Chlorkalium und freies Iod verwandelt wird, und in zweiter Instanz auf dem Verhalten freien Iods zu unterschwefeligsaurem Natron, welches dadurch in tetrathionsaures Natron und Iodnatrium übergeführt wird, nämlich

$$1.\quad KI + \underbrace{Cl}_{35,5} + Aq. = KCl + I + Aq.$$

$$2.\quad \underbrace{2(NaOS^2O^2SHO)}_{248,2} + I + Aq. = NaI + NaOS^4O^5 + Aq.$$

Es entsprechen somit 7 Gewichtstheile krystallisirtes unterschwefeligsaures Natron 1 Gewichtstheil Chlor, denn 35,5 : 248 = 1 : 7. Bei Ausführung der Prüfung wägt man von dem zu prüfenden Chlorwasser 1 Unze in einem Kölbchen ab, fügt dazu 10 Grane Iodkalium, schüttelt um und tröpfelt hierauf von einer wässerigen Lösung von unterschwefeligsaurem Natron, welche in 100 Theilen genau 10 Theile Salz enthält, so lange hinzu, bis die braune Farbe wieder verschwunden. Die zu diesem Zwecke verbrauchte Menge von der Lösung durch 70 getheilt giebt als Quotienten die in einer Unze Chlorwasser enthalten gewesene Menge Chlor.

Chlorwasser muss vor dem Zutritte des Lichts geschützt aufbewahrt werden, gegenfalls es allmälig ärmer an freiem Chlor wird, indem unter Wasserzersetzung Chlorwasserstoff entsteht und Sauerstoff frei wird. Nach **Millon** und **Barreswil** soll dabei auch etwas Ueberchlorsäure erzeugt werden. Man bewahrt das Chlorwasser gewöhnlich in schwarzen Gläsern auf. Dem schwarzen Glase ähnlich verhält sich rothes, gelbes und grünes Glas, in blauem oder violettem dagegen geht der Uebergang des Chlors in Chlorwasserstoff ebenso schnell wie in farblosem Glase vor sich.

Wird Chlorwasser in einem mit gut schliessendem Glaspfropfen versehenen Glase mit etwas Quecksilberchlorür (Calomel) geschüttelt, so entsteht Quecksilberchlorid, dessen saure Reaction auf Zusatz von Chlornatrium verschwindet, während bei Gegenwart von Chlorwasserstoff die saure Reaction bleibt. Wird, anstatt Quecksilberchlorür, metallisches Quecksilber genommen und das Schütteln eine etwas längere Weile anhaltend fortgesetzt, so geht das Chlor in den Zustand von unlöslichem Quecksilberchlorür über, während der vorhandene Chlorwasserstoff unverändert bleibt, mittelst Lackmuspapier erkannt und mittelst Silberlösung quantitativ bestimmt werden kann.

Eigenschaften des Chlors.

§ 77. **Chlor** ist bei gewöhnlicher Temperatur ein grünlich-gelbes Gas, durch Druck und Kälte (6 Atmosphären bei 0° C.) zu einer dunkel-

Erkennung der Chlormetalle.

Unter den Chlormetallen sind besonders das Chlorsilber und das Quecksilberchlorür in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich und bilden sich, wenige Fälle ausgenommen, wenn zu einer Flüssigkeit, welche Chlorwasserstoff oder ein Chlormetall, wenn in noch so kleiner Menge, enthält, ein aufgelöstes Silberoxyd oder Quecksilberoxydulsalz zugesetzt wird. Es dient daher auch eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Erkennungsmittel (Reagens) für derartige Verbindungen. Auch ist Chlorsilber gewöhnlich die Form, worin das Chlor übergeführt wird, wenn der Chlorgehalt irgend eines chlorhaltigen Körpers dem Gewichte nach bestimmt werden soll. Das Chlorsilber hat die Zusammensetzung $AgCl = 108 + 35,5 = 143,5$. Nun ist aber $\frac{143,5}{35,5} = 4,04$, folglich giebt jedwede Menge Chlorsilber durch 4,04 getheilt als Quotienten die dieser Menge Chlorsilber entsprechende Menge Chlor.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt werden die Chlormetalle mit wenigen Ausnahmen (die Chlorverbindungen des Quecksilbers, Silbers, Bleies) in Chlorwasserstoff, welcher gasförmig entweicht, und schwefelsaures Metalloxyd übergeführt. Bei vorgängigem Zusatze von chromsaurem Kali entsteht die obenerwähnte gechlorte Chromsäure $Cr^{O^2}_{Cl}$ (nämlich $NaCl + KOCrO^3 + 4HOSO^3 = NaOHO2SO^3 + KOHO2SO^3 + Cr^{O^2}_{Cl}$), welche in Gestalt eines tief rothbraunen Dampfes entweicht und sich in der Vorlage zu einer ähnlich gefärbten Flüssigkeit verdichtet, die in Wasser gegossen ölähnlich zu Boden sinkt. allmälig aber als Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure aufgelöst wird und beim Sättigen mit Salmiakgeist eine citrongelbe Flüssigkeit giebt, welche nun Chlorammonium und chromsaures Ammoniumoxyd enthält. Brommetalle und Iodmetalle geben unter ähnlichen Verhältnissen kein chromhaltiges Destillat, folglich bei nachherigem Zusatze von Wasser und Alkali keine gelbgefärbte Mischung. Man benutzt dieses Verhalten, um Brommetalle auf beigemengte Chlormetalle zu prüfen. — Durch Erwärmen mit einem Uebermaasse von Salpetersäure werden die meisten Chlormetalle leicht und vollständig zersetzt, es entweicht Chlor, gechlorte salpetrige Säure und salpetersaures Salz bleibt zurück. Die Verbindungen des Chlors mit Eisen, Zink, Kupfer, Cadmium werden nur schwierig und unvollständig, Chlorsilber und Quecksilberchlorid gar nicht zersetzt.

Wird etwas von einem Chlormetalle einer auf dem Oehre des Platindrahts aufgeschmolzenen, mit Kupferoxyd gesättigten Phosporsalzperle zugefügt und letztere dann von Neuem erhitzt, so erscheint der Saum der Flamme durch sich verflüchtigendes Chlorkupfer schön blau gefärbt.

Chemische Wirksamkeit des Chlors.

§ 78. Das Chlor ist unter Beihülfe des Lichts und auch der Wärme ein kräftiges Zersetzungsmittel des Wassers, daher die Nothwendigkeit, Chlorwasser vor dem Lichtzutritte zu bewahren. Aber auch bei Ausschluss von Licht und Wärme findet eine Zersetzung von Wasser durch Chlor statt, nämlich bei gleichzeitiger Anwesenheit einer sauerstoffabsorbirenden Substanz, gleichviel ob einer anorganischen, z. B. Eisen- und Quecksilberoxydulsalze, schwefelige und arsenige Säure, oder einer organischen (vgl. unten). Von letzterer Art sind aber alle von Pflanzen und Thieren abstammenden farbigen, riechenden und inficirenden Körper. In Berührung mit Wasser und solchen Körpern verwandelt sich das Chlor auf Kosten des Wassers in Chlorwasserstoff, und die genannten Körper werden durch Oxydation zerstört. Auf diesem chemischen Verhalten des Chlors beruht im Wesentlichen dessen Wirksamkeit als oxydirendes, Farben, Geruche und Miasmen zerstörendes Mittel. Das unmittelbar dabei Wirksame ist aber der Sauerstoff, welcher, durch Vermittelung des Chlors aus seiner Verbindung mit Wasserstoff abgeschieden, im Momente des Freiwerdens eine viel kräftigere Wirkung äussert, als in Gasform. Auf manche wasserstoffhaltige Körper wirkt aber das Chlor auch unmittelbar entwasserstoffend ein, wie z. B. auf Schwefelwasserstoff, Stickstoffwasser-

usammensetzungen (z. B. NO^4, NH^2) zu. Die sogenannten ge-
ler chlorirten organischen Säuren, Aether, Alkaloide sind
en der Art.

he Vorgänge finden auch beim Bleichen der Gewebe durch Chlor statt, res in nicht hinreichend verdünntem Zustande und nicht mit der nö- icht angewandt wird. Es tritt Chlor in die Zusammensetzung der ve- Faser ein unter Verdrängung einer entsprechenden Menge Wasser- ann durch nachheriges Spülen mit Wasser und alkalischen Laugen r entfernt werden. Bleiben solche Gewebe späterhin längere Zeit im n Zustande verpackt auf dem Lager liegen, so erleidet die chlorhal- llmälig eine Entmischung, das Chlor tritt in Gestalt von Salzsäure aus ernichtet den Zusammenhang des Gewebes, welches mürbe wird und n hat in neuerer Zeit in dem schwefeligsauren Natron ein Mittel ken- solchen Uebelstand zu beseitigen. Wird nämlich das mittelst Chlor eug darauf zunächst durch ein Bad von diesem Salze genommen, so Verwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure alles Chlor in stoff übergeführt und kann nun durch alkalische Laugen weggenom- . Man nennt daher auch ein solches Gemisch aus schwefeligsaurem aurem Natron in Bezug auf diese Anwendung Antichlor.

Chlor als bleichendes Agens.

rtigen und noch manchen anderen organischen Verbindungen, z. B. hern, kann das Chlor nicht unmittelbar durch Silberlösung erkannt wer- der Erkennung des Chlors in solchem Falle kann man je nach der stanz in verschiedener Weise verfahren: a. Man tränkt die Substanz Garn, Leinwand, Papier), nachdem sie mit destillirtem Wasser voll- gewaschen worden, mit einer verdünnten Lösung von reinem Kali . lässt dann trocken werden, äschert ein, nimmt die Asche mit Was- setzt die filtrirte Lösung mit reiner Salpetersäure im Uebermaass n Silberlösung hinzu. b. Man tränkt gröbliches Pulver von reinem er Natron mit der Substanz, wenn diese flüssig und entzündlich ist, behandelt den Rückstand nach dem Verlöschen wie im Vorhergehen- n leitet die Substanz, z. B. Chloroform, dampfförmig über in einem srohre von $1-1\frac{1}{2}'$ Länge bis zum Glühen erhitzten reinen Aetzkalk. Erkalten schüttet man den Inhalt des Rohrs in ein Becherglas aus, unächst mit Wasser, fügt dann reine Salpetersäure im Uebermaass rüft schliesslich mit Silberlösung. d. Wenn die Substanz nicht flüssig nan dieselbe mit reinem Aetzkalk (gebranntem Marmor), bringt die ein an einem Ende verschlossenes Verbrennungsrohr, und darauf noch nvermischten Aetzkalks und erhitzt die Röhre von vorn beginnend weit die Füllung reicht, bis zum Glühen. Nach dem Erkalten ver- nit dem Rückstande wie im Vorhergehenden.

Erkennung latenten Chlors.

lischen Lösung und von der Höhe der Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht. Ist die alkalische Lösung sehr verdünnt und wird jede Erwärmung möglichst vermieden, so geht die Reaction zwischen je 2 Aequiv. vom Oxyd und vom Chlor vor sich und es entsteht ein unterchlorigsaures Salz, z. B.

$$2KO + 2Cl + Aq. = KCl + KOClO + Aq.$$

Unterchlorige Säure. Die **unterchlorige Säure**, *Acidum hypochlorosum* = ClO, ist isolirbar, stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein orangegelbes Gas dar, welches in niederer Temperatur (— 20°) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit sich condensiren lässt, in höherer unter Explosion sich zersetzt, vom Wasser in sehr reichlicher Menge (das 200fache Volum) absorbirt wird, damit eine dunkelgelbe Flüssigkeit liefernd. Eine solche Lösung wird erhalten, wenn durch eiskaltes Wasser, worin Quecksilberoxyd, das auf nassem Wege gewonnen und nachträglich bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt worden, suspendirt ist, Chlorgas geleitet wird. Man hat hierbei darauf zu sehen, dass das Quecksilberoxyd stets im Ueberschuss vorhanden sei, damit kein Quecksilberchlorid, sondern nur unlösliches braunes Oxychlorid (2HgO, HgCl) sich erzeuge. Nach beendigter Operation wird die Flüssigkeit abgegossen und durch Absetzen klären gelassen. Die unterchlorige Säure wirkt dem Chlor ähnlich oxydirend, Farben, Gerüche und Miasmen zerstörend, und wird zu solchen Zwecken in der Form von sogenanntem **Chlorkalk** (*Calcaria chlorata*), einem Gemenge aus Chlorcalcium, unterchlorigsaurem Kalk und unverändertem Kalkhydrat, angewandt (vgl. § 256).

Ist die alkalische Lauge, worin das Chlor eingeleitet wird, concentrirt oder verdünnt, aber heiss, so nehmen an der Reaction je 6 Aeq. Alkali und Chlor Theil und die Endproducte sind auf 5 Aeq. Chloralkalimetall 1 Aeq. **chlorsaures Salz**, nämlich:

$$6KO + 6Cl + Aq. = 5KCl + KOClO^5 + Aq.$$

Chlorsäure. Die **Chlorsäure**, *Acidum chloricum* = ClO^5, ist in wässeriger Form isolirbar, am besten aus chlorsaurem Baryt mittelst verdünnter Schwefelsäure. Sie stellt dann eine farblose saure Flüssigkeit dar, welche Lackmuspapier röthet, und erst nach längerer Zeit bleicht; ist aber durch Wärme und Licht leicht zersetzbar, ebenso durch Chlor- und Schwefelwasserstoff und durch schwefelige Säure. Sie bildet mit den Basen nur lösliche Salze, welche besonders an ihrem Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure erkenntlich sind; sie werden nämlich beim Uebergiessen damit unter Auftreten grünlichgelber erstickender Dämpfe von Chlor und Chloro-Chlorsäure zersetzt. Dagegen wird die Lösung durch wässerige schwefelige Säure nicht unmittelbar wahrnehmbar verändert, wodurch sich die chlorsauren Salze von den gegen Chlorwasserstoffsäure sich ähnlich verhaltenden iod- und bromsauren Salzen unterscheiden, deren Lösung bei allmäligem Zufügen von wässeriger schwefeliger Säure durch Abscheidung von Iod und Brom braun oder gelb gefärbt wird. Nichtsdestoweniger kann aber schwefelige Säure doch zur Erkennung sehr kleiner Mengen von Chlorsäuresalzen benutzt werden. Fügt man nämlich zur Lösung eines chlorsauren Salzes soviel schwefelsaure Indiglösung zu, als gerade zur Hervorbringung einer wahrnehmbaren bläulichen Färbung erforderlich, und darauf tropfenweis wässerige schwefelige Säure — so wird die blaue Farbe schnell zerstört. Diese Reaction ist so empfindlich, dass dadurch noch $^1/_{10000}$ eines Chlorsäuresalzes nachweisbar ist. Man muss sich jedoch zuvor von der Abwesenheit eines Bromsäuresalzes überzeugt haben, da diese sich unter gleichen Verhältnissen ähnlich verhalten. — Von Chlorsäuresalzen ist besonders das chlorsaure Kali wichtig, welches behufs der Verwendung in der Technik im Grossen bereitet wird und auch als Arzneimittel Anwendung findet (vgl. § 201).

Ueberchlorsäure. Das chlorsaure Kali zerfällt bei einer Temperatur zwischen 352° und 400° (in Chlorkalium, Sauerstoff und **überchlorsaures Kali**, nämlich: $2KOClO^5 = KCl + 4O + KOClO^7$, welches in Folge seiner geringen Löslichkeit in Wasser von dem Chlorkalium leicht trennbar ist. Aus dem überchlorsauren Kali kann d

'eberchlorsäure durch vorsichtige Destillation mit einem Uebermaass von Schweelsäure abgeschieden werden.

Ueberchlorsäure.

Die Ueberchlorsäure, = ClO^7, stellt in concentrirtem Zustande eine farbose Flüssigkeit von hohem spec. Gewicht (bis 1,820), hohem Siedpunkt (bis 200°) nd, im Verhältniss zu den übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors, grosser Beständigkeit dar. Alle Salze sind in Wasser löslich. Das Kalisalz bedarf von ochendem Wasser das 6fache, von kaltem das 80fache zur Lösung. Das Natronalz dagegen ist zerfliesslich. Wässerige Salzsäure zersetzt die überchlorsauren Salze icht (Unterschied von den chlorsauren).

Wird chlorsaures Kali bei gleichzeitiger Anwesenheit einer sauerstoffabsorbienden Substanz, z. B. Zucker, arsenige Säure, mit verdünnter Salpetersäure beandelt, so geht die Chlorsäure in chlorige Säure, *Acidum chlorosum*, ClO^3, über.

Chlorige Säure.

Die chlorige Säure ist ein tief grünlichgelbes Gas, das sich im Wasser bis um zehnfachen Volum mit gelbrother Farbe löst und bei einer Temperatur von twa 70° C. unter Explosion in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure zerfällt. Die vässerige Lösung bleicht Pflanzenfarben. Von den chlorigsauren Salzen sind das Silber- und Bleioxydsalz nur wenig in Wasser löslich, daher krystallinische Niederchläge von chlorigsaurem Bleioxyd und Silberoxyd entstehen, wenn die nicht allu verdünnte Lösung eines chlorigsauren Alkali's mit aufgelöstem salpetersaurem Blei- oder Silberoxyd versetzt wird. Die arsenige Säure wird durch chlorige Säure nicht zu Arsensäure oxydirt, wie es z. B. durch wässerige Lösungen von Chlor und unterchloriger Säure der Fall ist.

Unterchlorsäure.

Durch conc. Schwefelsäure wird chlorsaures Kali zerlegt, und unter Bildung von schwefelsaurem und überchlorsaurem Kali ein gasförmiges grünlichgelbes, zu einer rothen Flüssigkeit condensirbares Product erzeugt, welches der Formel ClO^4 entsprechend zusammengesetzt ist und gewöhnlich Unterchlorsäure genannt wird, in der Wirklichkeit aber als eine Doppelsäure betrachtet werden muss, nämich als ClO^3ClO^5. Der Vorgang bei deren Bildung lässt sich durch folgende Gleihung veranschaulichen:

$$3KOClO^5 + 4HOSO^3 = 2(KOHO\,2SO^3) + KOClO^7 + ClO^3ClO^5.$$

Die Unterchlorsäure ist sehr leicht und unter heftiger Explosion zersetzbar, daher gefährlich zu bereiten und zu handhaben. Sie giebt mit Basen chlorsaure und chlorigsaure Salze.

Euchlor.

Wird chlorsaures Kali mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelinde erwärmt, so entsteht unter Auftreten von freiem Chlor ein dem Chlorgas ähnliches, aber dunkler gefärbtes Gas, welches durch Abkühlung bis unter — 18° zu einer rothen Flüssigkeit sich condensiren lässt. Dieser Körper wurde früher, eben in Bezug auf seine dunklere Farbe, Euchlor genannt, hat aber gegenwärtig den Namen Chloro-Chlorsäure erhalten. Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen Cl^3O^{13}. Es ist also zweifach-chlorsaure chlorige Säure, deren Entstehung sich durch nachstehendes Schema veranschaulichen lässt:

$$3KOClO^5 + 5(HCl + Aq.) = 3KCl + 2Cl + ClO^3\,2ClO^5 + 5HO + Aq.$$

Die Chloro-Chlorsäure ist ebenfalls unter Explosion leicht zersetzbar.

Chlor-Ueberchlorsäure.

Ausser diesen verschiedenen einfachen und zusammengesetzten Chlorsauerstoffverbindungen hat Millon noch eine weitere kennen gelehrt, welche Chlor-Ueberchlorsäure genannt wird und zweifach-überchlorsaure chlorige Säure = $ClO^3\,2ClO^7$ ist. Sie wird gebildet, wenn eine mit trockenem Chlorigsäuregas angefüllte Flasche mit 20° warmem Wasser umgeben der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird. Es entsteht eine röthlichbraune Flüssigkeit, die an den Wänden der Flasche herabrinnt und sich am Boden ansammelt. Auch diese Verbindung wird in der Wärme zersetzt, aber ohne Explosion. In feuchter Luft raucht sie so

stark, dass wenige Tropfen in einem Zimmer, dessen Boden frisch mit Wasser besprengt ist, einen weissen Nebel erzeugen, der den ganzen Raum erfüllt. Die Entstehung der Chlor-Ueberchlorsäure unter den eben beschriebenen Verhältnissen dürfte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$7ClO^3 = ClO^3 2ClO^7 + 4ClO,$$

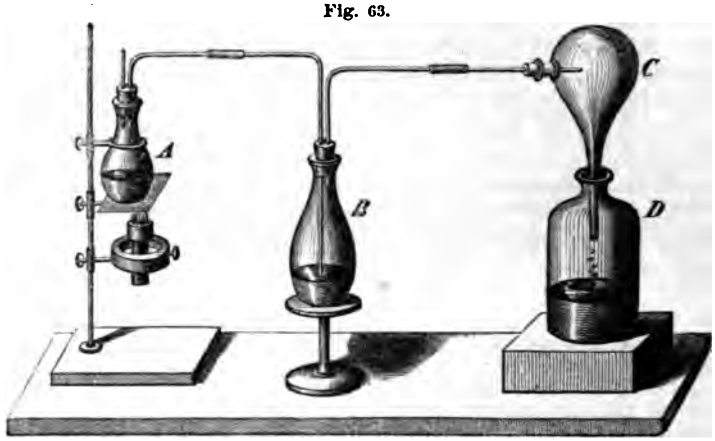
somit von gleichzeitigem Auftreten von unterchloriger Säure begleitet sein.

Halb-Chlor-schwefel.

§ 80. Trockenes Chlorgas wird von Schwefel sehr rasch absorbirt und zunächst eine Verbindung aus 1 Aeq. Chlor und 2 Aeq. Schwefel (Halb-Chlorschwefel = S^2Cl) erzeugt. Fig. 63 stellt eine zur Darstellung dieses Präparates sehr bequeme Vorrichtung dar. *A* der Kolben

Bereitung des Chlor-schwefels.

Fig. 63.



mit den Materialien zur Entwickelung von Chlor (rothes chromsaures Kali und Salzsäure), *B* eine Flasche mit englischer Schwefelsäure, worein das Chlorgas zunächst geleitet wird, um demselben die Feuchtigkeit zu entziehen; *C* ist eine tubulirte Vorlage, über deren Wandungen Schwefel, welchen man hineingebracht und durch Erwärmen geschmolzen hat, durch Hin- und Herschwenken ausgebreitet worden ist. In die Flasche *D* fliesst der Chlorschwefel ab. Es enthält immer etwas überflüssigen Schwefel gelöst, welcher zwar die Anwendung nicht beeinträchtigt, nöthigenfalls aber durch Abdestilliren des Chlorürs davon getrennt werden kann.

Der Halbchlorschwefel ist eine rothgelbe ölige Flüssigkeit von 1,686 specif. Gewicht, raucht stark an der Luft und riecht unangenehm erstickend; es siedet bei 139°, zerfällt mit Wasser in Berührung allmälig in Chlorwasserstoff, schwefelige Säure und Schwefel, mischt sich mit Schwefelkohlenstoff, Aether und Weingeist, mit beiden letztern aber unter allmäliger Zersetzung, löst Schwefel in reichlicher Menge auf, verwandelt Phosphor in Chlorphosphor. In der Technik wird eine Mischung aus 3 Halb-Chlorschwefel und 100 Schwefelkohlenstoff zum Schwefeln (Vulcanisiren) des Kautschuks angewendet. Der Halb-Chlorschwefel absorbirt noch einmal soviel Chlor, als derselbe bereits enthält, und wird dadurch in Einfach-Chlorschwefel = SCl oder S^2Cl^2 verwandelt. Dieses ist eine rothe Flüssigkeit von 1,625 specif. Gewicht, welche schon bei + 60° siedet, dabei aber Chlor abgiebt.

Einfach-Chlor-schwefel.

Wird Einfach-Chlorschwefel in der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und trockenes Ammoniakgas in die Lösung geleitet, bis der anfangs entstan-

Schwefelstickstoff.

othe, dann braune Niederschlag sich wieder gelöst und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, dieselbe dann filtrirt und langsam verdunsten n, so krystallisirt zuerst Schwefelstickstoff (NS^2) in gelben Krystallen des zwei- igliedrigen Systems, sodann Schwefel heraus. Der Schwefelstickstoff riecht h, explodirt beim Reiben und Erwärmen heftig, giebt mit Kalilösung schwe- ures, unterschwefeligsaures Kali und Ammoniak, nämlich:

$$2NS^2 + 3KO + 6HO = 2KOSO^2 + KOS^2O^2 + 2NH^3.$$

Chlorwasserstoff.

$HCl = 36{,}5$.

idum hydricum, Acidum chlorhydricum, unrichtig auch *Acidum hydrochloricum s. hydrochloratum.)*

Bildung von Chlorwasserstoff.

81. Das **Wasserstoffchlorid** oder die **Chlorwasserstoff-** ist im Zustande wässeriger Lösung schon sehr lange unter dem **Salzsäure** (*Acidum salis s. muriaticum*) bekannt. **Basilius Va- nus**, welcher in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte, die flüssige Salzsäure zuerst dar durch Destillation von Kochsalz isenvitriol und nannte das Destillat *Aqua caustica*, später *Spiritus salis* **Glauber** (lebte im 17. Jahrhundert) wandte Kochsalz und Vitriol- l etwas Wasser an, welches letztere er in dem Recipienten vorschlug, rhielt auf diese Weise die wässerige Salzsäure in concentrirtester g, daher auch die Benennung *Spiritus fumans Glauberi*. **Priestley** zuerst 1772 dieselbe in gasförmigem Zustande dar. **Lavoisier**, r die Salzsäure gleich den übrigen Säuren für sauerstoffhaltig hielt, sie *Acidum muriaticum*, abgeleitet von *Muria*, welches Wort eben- Kochsalz bedeutet. Die wahre Zusammensetzung wurde erst 1809 **avy**, **Gay-Lussac** und **Thénard** festgestellt.

er Chlorwasserstoff entsteht unmittelbar aus seinen Bestandtheilen, beide in Gasform, zu gleichen Volumtheilen gemischt, der Einwir- des Lichtes ausgesetzt werden. Die Vereinigung geschieht plötzlich nter Explosion im Sonnenlichte, oder — wenn das Chlorgas vorher nwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen oder durch Elektro- on Chlorwasserstoff gewonnen worden — langsam und ohne Explo- m zerstreuten Tageslichte. Das Product, welches ebenfalls gasför- t, beträgt bei gleicher Temperatur dem Volum nach ebensoviel als emenge vor der Vereinigung; das specif. Gewicht des Chlorwasser- ses ist somit $\frac{2{,}4502 + 0{,}069}{2} = 1{,}2596$. — Die gewöhnliche Be-

Bereitung der Salzsäure im Grossen.

g der wässerig-flüssigen Chlorwasserstoffsäure geschieht unter An- ng von Chlornatrium (Koch- und Schwefelsäure. Im n bei Anwendung von De- onsgefässen aus Gusseisen 64), welche unmittelbar freien Feuer ausgesetzt n, wird englische Schwe- e unverdünnt und in sol- Verhältnisse angewandt, eutrales schwefelsaures Na- urückbleibt, nämlich:

Fig. 64.



$$\text{- } HOSO^3 = NaOSO^3 + HCl.$$

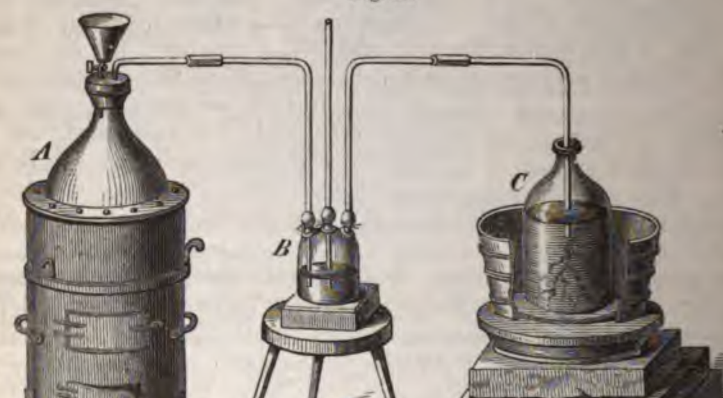
Die Erhitzung selbst wird allmälig bis zum Glühen der eisernen Cylinder gesteigert. Diese letzteren stehen mit einer angemessenen Anzahl von grossen dreifach tubulirten Ballons in Verbindung, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Im Kleinen, wie z. B. in pharmaceutischen Laboratorien, bedient man sich gläserner Gefässe und wendet, um die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur vollenden zu können, auf 1 Aeq. Kochsalz 2 Aeq. Schwefelsäure an und verdünnt dieselbe ausserdem vorher noch mit $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Wasser. Der Vorgang ist dann folgender:

Gewinnung der Salzsäure in pharmaceutischen Laboratorien.

$$\overbrace{NaCl}^{58,7} + \overbrace{2HOSO^3}^{98} + \overbrace{Aq.}^{20-25} = NaOHO\,2SO^3 + HCl + Aq.$$

und die Gewichtsverhältnisse sind demnach in runden Zahlen: 6 Gewichtstheile Kochsalz, 10 Gewichtstheile englische Schwefelsäure und 2 bis $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Wasser. Das Kochsalz wird in zweifach-schwefelsaures Natriumoxyd, welches im Destillationsgefässe zurückbleibt, und in Chlorwasserstoff verwandelt, welcher nebst dem Wasser, das von dem sauren Natronsalz nicht gebunden wird, gasförmig entweicht. Die Verdünnung der Schwefelsäure hat zum Zwecke, eine flüssigere Mischung zu erhalten und so die Gasentwickelung ohne zu starkes Aufschäumen zu bewirken.

Fig. 65.



Pharmaceutische Bereitung der Salzsäure.

Die vorstehende Figur 65 stellt eine zur Ausführung dieser Operation passende Vorrichtung dar. *A* ist ein mit einer zweifach tubulirten Bleikappe versehener Kolben. In diesen wird das Kochsalz geschüttet und darauf die Kappe mittelst eines dicken Kitts aus Mehl, Leinmehl und Wasser luftdicht auflutirt, indem man mit diesem zunächst die Fugen ausfüllt, darauf noch einen dick damit überzogenen Leinwandstreifen mehrmals umwindet und befestigt. Man setzt den Kolben in eine Sandkapelle, verbindet ihn mittelst eines aus zwei, durch ein Kautschuckrohr mit einander verbundenen, Stücken bestehenden Gasableitungsrohrs mit dem ein wenig Wasser enthaltenden Zwischengefässe *B*, und dieses endlich durch ein zweites Rohr mit dem Recipienten *C*, welcher das zur Absorption bestimmte Wasser enthält und behufs der Abkühlung in einem Gefäss mit kaltem Wasser steht. Das Gasabführungsrohr darf nicht mehr als $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll in das

lung von Schwefelwasserstoffgas, zur Bereitung wässerig-flüssiger Salzsäure, ebenso von Chlorgas mittelst Kochsalzes und Braunsteins u. s. w.

Officinelle Salzsäure.

§ 82. Die **officinelle reine Salzsäure**, *Acidum chlorhydricum s. hydrochloratum s. muriaticum purum,* wird dargestellt, indem man die in der soeben beschriebenen Weise aus einem gläsernen Kolben gewonnene und in dem Recipienten *C* angesammelte flüssige Säure bis zum gesetzlich erforderten spec. Gewichte mit reinem Wasser verdünnt. Sie kann aber auch mit Vortheil, besonders in pharmaceutischen Laboratorien, aus der concentrirten rohen Salzsäure des Handels bereitet werden, indem man solche auswählt, welche frei oder fast frei ist von schwefeliger Säure. Solche rohe Säure wird durch Zusatz von Wasser bis zu dem specif. Gewicht von 1,13 verdünnt, darauf in einem Kolben mit einigen langen und breiten Streifen von blankem Kupferblech, welche am untern Ende umgebogen sind und durch die ganze Flüssigkeit hindurchragen, 24 Stunden bei gelinder Wärme digerirt, sodann in eine tubulirte Retorte mit langem Halse, welche in einem Sandbade steht und mit einer geräumigen, etwas destillirtes Wasser enthaltenden Vorlage, wozu sehr zweckmässig ein weitmündiger gläserner Schwefelsäureballon benutzt werden kann, ohne Lutum verbunden ist, abgegossen und nun $^3/_4$ des Ganzen abdestillirt. Durch die Digestion mit dem Kupfer werden von den oben genannten Verunreinigungen der rohen Salzsäure das Chlor, die schwefelige Säure, welche beide übrigens nicht gleichzeitig vorhanden sein können, ferner die arsenige Säure, und durch Destillation die Schwefelsäure, das Eisen, das Blei und das in Lösung übergegangene Kupfer entfernt. Der Rückstand in der Retorte wird weggegossen, kann aber auch unbedenklich zur Bereitung von Chlor mittelst Braunstein benutzt werden. Das Destillat hat ein spec. Gewicht = 1,124 und wohl auch etwas darüber, und ist, wenn richtig verfahren, vollkommen rein.

Eigenschaften der offic. reinen Salzsäure.

Die officinelle reine Salzsäure ist eine klare farblose Flüssigkeit von ätzendem Geruche und stark ätzendem sauren Geschmack, besitzt ein spec. Gewicht = 1,124, enthält in solchem Falle 25 % wirkliche Säure, und deren Aeq. ist demnach 146. Sie giebt beim Erwärmen Chlorwasserstoffgas ab, bis der Gehalt davon bis auf 20,17 % ($= HCl + 16 HO = 180,5$) gesunken und der Siedpunkt auf 110° bis 112° C. gestiegen ist, wo die Säure nun unverändert überdestillirt.

Deren Erkennung und

§ 83. Man erkennt die Salzsäure im Allgemeinen, wofern sie nicht allzu sehr verdünnt ist, an dem Verhalten gegen rothes Bleihyperoxyd (Mennige), welches damit erwärmt weiss wird und die Entwickelung von Chlorgas veranlasst, das sowohl durch den Geruch, als auch durch die Wirkung auf in eine sehr verdünnte Lösung von Iodkalium getauchtes Stärkepapier erkannt werden kann. Diese Reaction schlägt aber fehl, wenn es sich darum handelt, die Gegenwart von freier Salzsäure in einer sehr verdünnten sauren Flüssigkeit nachzuweisen. Man muss in solchem Falle die Flüssigkeit der Destillation unterwerfen und das Destillat mit Silberlösung prüfen.

Prüfung auf Reinheit.

Die Reinheit der Salzsäure geht hervor:

a. aus der **Farblosigkeit**: eine gelbliche Färbung rührt in den meisten Fällen von Eisengehalt her, könnte aber auch durch einen Gehalt an Chlor, Brom oder Iod verursacht sein, oder auch von hineingekommenen organischen Theilen herrühren. **Eisen** erkennt man, wenn man ein wenig Weinsäurelösung,

darauf Salmiakgeist im Ueberschuss und endlich einige Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit zufügt, — die kleinste Spur Eisen giebt sich hierbei durch eine grünliche Färbung zu erkennen. **Iod** und **Brom** werden mittelst Chloroform erkannt, welches sich bei Gegenwart von Iod röthlich, von Brom gelblich färbt, im entgegengesetzten Falle farblos am Boden der Mischung ansammelt. **Chlor** wird bei Abwesenheit der beiden letztern und von Schwefelsäure am sichersten mittelst einer klaren Lösung von Chlorbaryum in wässeriger schwefeliger Säure, oder auch, bei Abwesenheit von Eisen, nach vorgängigem Zusatze eines Tropfens aufgelösten Iodkaliums mittelst Chloroforms erkannt; doch ist es bei Ausführung dieser letzteren Prüfung erforderlich, dass das als Reagens angewandte Iodkalium vollkommen frei von iodsaurem Kali sei, was durch Krystallisation aus der Lösung in heissem stärksten Weingeist mit Sicherheit erzielt werden kann; Prüfung der Salzsäure auf Reinheit.

b. aus der **vollständigen Flüchtigkeit**: ein Rückstand beim Erhitzen einiger Tropfen auf einem blanken Platinbleche würde auf anorganische Beimengungen hindeuten;

c. aus dem **Verhalten gegen Chlorbaryum**: reine Salzsäure erfährt beim Hinzufügen einiger Tropfen von einer verdünnten Chlorbaryumlösung keine Trübung, gegenfalls ist dieselbe schwefelsäurehaltig. Erleidet die klar gebliebene oder klar filtrirte chlorbaryumhaltige Salzsäure bei nachherigem Zusatze von schwefelsäurefreiem Chlorwasser eine weisse Trübung, so deutet dieses auf schwefelige Säure;

d. aus dem **Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser**: reine Salzsäure mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers gemischt, giebt augenblicklich eine klare Mischung, worin auch nach längerer Zeit kein farbiger Niederschlag sich einstellen darf; eine augenblickliche weisse Trübung würde, bei Abwesenheit der unter a. genannten Verunreinigungen, auf schwefelige Säure, ein nach einiger Zeit sich einstellender gelber Niederschlag auf Arsen, ein dunkler auf Kupfer oder Blei hinweisen. Bei Abwesenheit von schwefeliger Säure könnte Arsen auch daran erkannt werden, dass ein blanker Kupferstreifen, welchen man in einem Probircylinder ganz mit der zu prüfenden Säure übergiesst, nach kurzem Erwärmen im Wasserbade durch Bildung von Arsenkupfer sich dunkel färbt, während er im entgegengesetzten Falle seine reine Kupferfarbe und seinen Glanz unverändert bewahrt.

§ 84. Der Chlorwasserstoff ist eine starke Säure, welche sehr viele Säuren, in gewissen Fällen sogar die Schwefelsäure*), aus ihren Verbindungen mit Basen austreibt, obwohl sie selbst mit den basischen Metalloxyden keine Verbindungen eingeht, sondern mit denselben in Berührung die Erzeugung von Wasser und Chlormetallen (ehemals fälschlich **salzsaure Salze**, *Sales muriatici*, genannt) veranlasst. Mit Hyperoxyden, welche ein Alkalimetall zur Grundlage haben, giebt die wässerige Chlorwasserstoffsäure Chlormetall und Wasserstoffhyperoxyd (z. B. $BaO^2 + HCl + Aq. = BaCl + HO^2 + Aq.$), mit den Hyperoxyden der Schwermetalle dagegen beim Erwärmen: Wasser, Chlorüre und freies Chlor (z. B. $MnO^2 + 2HCl + Aq. = 2HO + MnCl + Cl + Aq.$). Metalle, welche bei Gegenwart einer Säure das Wasser zersetzen, üben auf die Chlorwasserstoffsäure eine ähnliche Wirkung aus; wie dort ein Sauerstoffmetall, so entsteht hier ein Chlormetall, und Wasserstoff wird frei. War das betreffende Metall mit Schwefel verbunden, so tritt der Wasserstoff als Schwefelwasserstoff auf. Manche Schwefelmetalle sogar, deren metallische Grundlagen Chemisches Verhalten des Chlorwasserstoffs.

*) Leitet man z. B. in eine gesättigte wässerige Lösung von schwefelsaurem Natron Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so wird fast alles Natron als Chlornatrium, das in conc. Salzsäure unlöslich ist, niedergeschlagen.

auf nassem Wege den Chlorwasserstoff nicht zersetzen, von Chlorwasserstoffsäure daher nicht gelöst werden, geben in geschwefeltem Zustande mit Chlorwasserstoffsäuren in Berührung Chlormetall und Schwefelwasserstoff (Schwefelantimon). Die Chlorwasserstoffsäure ist eine Chlorosäure, d. h. Wasserstoff gesäuert durch Chlor, sie geht jedoch mit den Chloralkalimetallen keine salinischen Verbindungen (Chlorosalze) ein, wohl aber mit gewissen Chlor-Schwermetallen, und weicht daher in dieser Beziehung wesentlich vom Sauerstoffwasserstoff und Schwefelwasserstoff ab, ähnelt aber dem Brom- und Iodwasserstoff. Die wässerige Chlorwasserstoffsäure, gewöhnlich, wie mehrfach schon erwähnt, Salzsäure genannt, gehört zu den wichtigsten Hilfsmitteln der analytischen Chemie und giebt ein sehr allgemeines Lösungsmittel für solche Körper ab, welche in Wasser nicht löslich sind und behufs näherer Untersuchung in den wässerig-flüssigen Zustand übergeführt werden sollen. Insbesondere aber dient sie als Reagens für Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze, in deren Lösungen in Wasser oder verdünnter Salpetersäure sie auch bei grösster Verdünnung weisse Niederschläge hervorruft, welche für diese Metalle charakteristisch sind. In concentrirtem Zustande wirkt die Chlorwasserstoffsäure auf die meisten organischen Stoffe zerstörend ein, daher auch giftig auf lebende Körper, und auch hier ist in Wasser zerrührte gebrannte Magnesia das zweckmässigste Gegenmittel.

Chlorwasserstoffsäure als Reagens, als Gift.

7. Brom.

Br = 80.

Vorkommen und Gewinnung des Broms.

§ 85. Das Brom, *Bromum,* anfangs auch Murid genannt, wurde 1823 von Balard, Professor der Chemie zu Montpellier, in der Mutterlauge des Wassers des mittelländischen Meeres, worin es in Verbindung mit Alkalimetallen in geringer Menge sich vorfindet, entdeckt. Der Name ist vom griechischen Worte βρῶμος, übler Geruch, abgeleitet. Es findet sich in ähnlichem Verbindungszustande ausserdem noch in vielen muriatischen Mineralwässern, von denen besonders die zu Kreuznach reich daran sind, und im Wasser des todten Meeres in Palästina. Behufs der Gewinnung des Broms werden die chlor- und brommetallhaltigen Mutterlaugen zunächst mit Schwefelsäure allein bei einer 120° C. nicht übersteigenden Temperatur, um den grösseren Theil des Chlors als Chlorwasserstoff auszutreiben, und dann mit einem Zusatze von Braunstein, oder auch unmittelbar mit etwas Braunstein und Salzsäure destillirt. Durch das erzeugte Chlor werden die Brommetalle zersetzt, und das freigewordene Brom destillirt über. Es wird in stark abgekühlten Vorlagen aufgefangen, und durch Rectification aus dem Wasserbade von beigemengtem Bromkohlenstoff und Bromoform befreit. Diese beiden letztern Körper, deren Siedpunkt weit höher als der des Broms ist, rühren von der Einwirkung des Broms auf in der Salzmutterlauge enthaltene organische Stoffe her. Reines Brom muss ohne Rückstand in alkalischer Lauge löslich sein, und im Wasserstoffgasstrome ohne Rückstand verdunsten. Beides findet nicht statt, wenn es die eine oder die andere von den genannten Einmengungen enthält.

Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, dreimal dichter als Wasser, sehr ätzend und von höchst er-

Salmiakgeist die blaue Farbe wieder zum Vorschein. Letzteres ss nicht mehr der Fall, wenn die Einwirkung des Bromwassers Zeit angehalten hat. Stärkekleister wird durch Bromwasser gelb asser ist ohne Wirkung auf Stärkekleister). Aether, Chloroform hwefelkohlenstoff, mit einer wässerigen Bromlösung geschüttelt, ent- derselben das Brom und färben sich gelb; die ätherische Lösung mt obenauf, die beiden andern Lösungen sinken unter. Kalilauge er einen oder der andern von diesen Lösungen geschüttelt, nimmt rom als Bromkalium und bromsaures Kali auf, und die Flüssigkeiten n farblos. Beim Zusatze einer Säure kommt bei der ätherischen bei der Chloroformlösung die Färbung wieder zum Vorschein, nicht beim Schwefelkohlenstoff. Aetzammoniakflüssigkeit mit Brom zusam- bracht veranlasst die Bildung von Bromammonium unter Entwicke- von Stickgas, und die Flüssigkeit erscheint farblos. — Das Zeichen roms ist Br, dessen Aequivalent = 80; im gasförmigen Zustande 2 Vol. Bromgas einem Vol. Sauerstoffgas gleichwerthig, daher auch eq. des Broms zuweilen durch Br oder Br^2 ausgedrückt wird.

Chemisches Verhalten.

om vereinigt sich, dem Chlor ähnlich, mit Wasserstoff sowohl unmittelbar, h mittelbar zu gleichen Aequivalenten und zu gleichen Volumen zu einem tark sauren Körper: Bromwasserstoff (*Bromidum hydricum*) = HBr. er ist im reinsten Zustande ein farbloses Gas, kann aber nicht in gleicher wie Chlorwasserstoffgas durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf lkalimetalle rein gewonnen werden, weil Bromwasserstoff und concentrirte

Erkennung der Brommetalle.

Fig. 66.



gasförmigem Bromwasserstoff einschlägt, besteht darin, dass man Bromdampf über ein mit Wasser angefeuchtes Gemenge von groben Glasbrocken und Phosphorstücken strömen lässt, wozu man sich im Kleinen des vorstehenden Apparates (Fig. 66) bedienen kann. In *A* ist das Brom, in *C* das Gemenge aus feuchten Glas- und Phosphorstücken enthalten. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Die hierbei vorsichgehende Reaction entspricht nachstehender Gleichung: $3Br + P + 6HO = 3HO, PO^3 + 3HBr$. Das Bromwasserstoffgas wird von Wasser in sehr grosser Menge absorbirt zu einer sehr stark sauren Flüssigkeit, welche eben das ist, was man gewöhnlich als Bromwasserstoffsäure (*Acidum bromhydricum s. hydrobromicum*) bezeichnet. Diese wässerige flüssige Bromwasserstoffsäure wird in bequemerer Weise bereitet durch Zersetzung einer wässerigen Lösung von Brombaryum durch verdünnte Schwefelsäure, oder auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine verdünnte wässerige Bromlösung, oder endlich indem man Brom, Wasser und Kupferspähne auf einander einwirken lässt, dann die entstandene Bromkupferlösung durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die saure Flüssigkeit vom Schwefelkupfer abfiltrirt. Unter allen Umständen muss aber die saure Flüssigkeit einer fractionirten Destillation unterworfen werden. Das zuerst Uebergehende, mehrentheils Wasser mit nur sehr wenig Bromwasserstoff und, bei Anwendung von Schwefelwasserstoff, auch von letzteren enthaltend, wird für sich aufgefangen. Sobald der Siedpunkt des Retorteninhalts auf 126° C. gestiegen ist, geht die Verbindung HBr 10HO über, deren spec. Gewicht ist = 1,486.

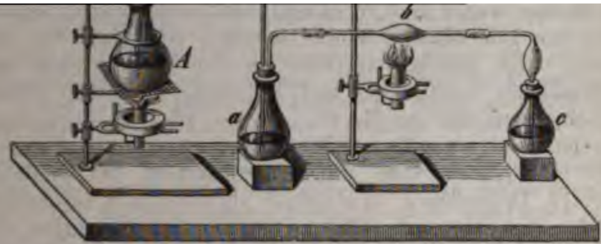
Die durch Anwendung von Brombaryum, und ebenso die mittelst Bromwassers und Schwefelwasserstoffs gewonnene rohe Säure enthält immer etwas Schwefelsäure, welche bei der Rectification zwar in der Retorte zurückbleibt, zuletzt aber leicht zum Auftreten von freiem Brom Veranlassung giebt, daher auch das Abdestilliren nicht bis zum Ende geführt werden kann.

Erkennung der Brommetalle. Mit den Metallen vereinigt sich Brom unmittelbar zu Brommetallen, *Brometa*, welche jedoch, wie die entsprechenden Chlormetalle, noch auf verschiedene andere mittelbare Weise sich herstellen lassen. Sie haben überhaupt mit den entsprechenden Chlormetallen viel Aehnlichkeit, sind aber speciell daran erkenntlich, dass sie, wenn farblos, mit Chlorwasser übergossen, dieses gelb färben, und, mit wenigen Ausnahmen, mit Braunstein und zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt und dann erhitzt, orangegelben Bromdampf ausgeben. Wird die wässerige Lösung eines Bromalkalimetalls mit etwas starkem Chlorwasser oder mit etwas Chlorkalklösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, die Mischung dann mit Aether oder Chloroform geschüttelt, so wird das durch Wirkung des Chlors freigewordene Brom von diesen Flüssigkeiten aufgenommen, und es treten die oben beschriebenen Erscheinungen auf. Eisenchlorid zersetzt die Brommetalle nicht, kann daher benutzt werden, um vorhandene Iodmetalle, welche die Reactionen der Brommetalle nicht wahrnehmbar machen würden, vorher zu beseitigen. Zur Prüfung der Brommetalle auf geringe Beimischungen von Chlormetallen benutzt man das eigenthümliche Verhalten dieser letzteren beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure (vgl. S. 124). Brommetalle geben unter solchen Verhältnissen kein chromhaltiges, sondern nur ein bromhaltiges Destillat. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$3KBr + KO\,2CrO^3 + 11HO\,SO^3 = 4(KO\,HO\,2SO^3) + Cr^2O^3\,3SO^3 + 7HO + 3Br.$$

Palladiumchlorür bringt in der wässerigen Lösung eines Brommetalls keine Fällung hervor (weiterer Unterschied von den Iodmetallen), obwohl durch salpetersaures Palladiumoxydul eine solche veranlasst wird. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist die grosse Löslichkeit des Palladiumbromürs in chlormetallhaltigen Flüssigkeiten.

Quantitative Bestimmung des Broms. Die quantitative Bestimmung des Broms geschieht in ähnlicher Weise wie die des Chlors durch Uebertragung desselben auf Silber, also als Bromsilber; sie erfordert jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlormetallen einige Vorsichtsmaassregeln, da das Verhalten der Brommetalle zur Silberlösung der der Chlormetalle vollkommen gleicht, und das Bromsilber gegen Lösungsmittel dem Chlorsilber sich sehr ähnlich verhält. Es ist zunächst nöthig, das Brom möglichst zu concentriren, was dadurch am leichtesten erreicht wird, dass man es sammt dem Chlor auf Natrium überträgt und das eingetrocknete Gemisch aus Chlor- und Bromnatrium mit Weingeist von 90% behandelt, welcher alles Bromnatrium, das



Hinüberleiten von trockenem Chlorgas (Fig. 67 *A* enthält die chlorent-
ıde Mischung, *a* concentrirte Schwefelsäure behufs des Austrocknens des
vollständig in Chlorsilber, was man daran erkennt, dass in dem hintern
der Röhre keine Bromdämpfe mehr wahrgenommen werden. Man lässt
n, entfernt durch einen Luftstrom alles Chlorgas aus dem Rohre und
mt dessen Gewichtsabnahme (d). Diese letztere nun verhält sich zu der
n gegebenen Gemenge aus Brom- und Chlorsilber enthalten gewesenen
ıenge (br), wie sich verhält die Differenz (D) zwischen dem Aequivalent
ılors und dem Aequivalent des Broms (80 — 35,5 = 44,5) zu dem Aequi-
des Broms (= 80). Die Rechnung ist also

$$D : Br = d : br \text{ oder } 44{,}5 : 80 = d : br$$

$$\text{also } \frac{80 \times d}{44{,}5} = br$$

ganz kurz ausgedrückt: man multiplicirt den Gewichtsverlust d mit dem
ıte aus 44,5 in 80, d. h. mit 1,797, und erhält als Factor die entsprechende
Brom, somit d × 1,797 = br. Wird Bromsilber, anstatt mit gasförmigem
Chlor, mit einer wässerigen Lösung eines Chloralkalimetalls, z. B. Chlor-
, behandelt, so erleidet es keine Veränderung, d. h. keine Verwandlung in
ilber. Wird dagegen letzteres mit einer wässerigen Lösung von Bromka-
igerirt, so geht es in Bromsilber über und dessen Gewicht erleidet somit
rhebliche Zunahme, nämlich in dem Verhältnisse von 143,5 (Aequivalent des
ilbers) : 188 (Aequivalent des Bromsilbers). Es kann aber dieses Verhalten
lls zur quantitativen Analyse eines Gemenges aus Bromsilber und Chlor-
benutzt werden, wie näher bei Bromkalium angegeben.

---

egen Sauerstoff verhält sich Brom, ähnlich dem Chlor, als Säureradical, Brom und Sauerstoff.
sind von Bromsauerstoffverbindungen nur die der unterchlorigen Säure ent-

8. Iod.

I = 127.

Vorkommen des Iods. § 86. Das Iod, *Iodum*, früher auch Iodine, *Iodina*, genannt, wurde 1811 von Courtois, einem technischen Chemiker in Paris, zufällig bei Bearbeitung einer aus der Asche von Strandpflanzen gewonnenen rohen Soda entdeckt, darauf von H. Davy und Gay-Lussac näher erforscht und von Letzterem wegen der so charakteristischen Farbe seines Dampfes mit obigem, vom griechischen Worte ἰωειδής, veilchenfarbig, abgeleiteten Namen belegt. Es kommt natürlich nie frei vor, sondern meistens im Zustande chemischer Verbindung mit Metallen, besonders Alkalimetallen, in vielen Soolquellen und im Meere, ebenso auch in organischen Ueberresten, die einstens vom Meere überfluthet wurden, z. B. in den Steinkohlen. Es macht ausserdem einen integrirenden Bestandtheil aller im Meere lebenden Organismen und davon abstammende Producten aus, so des von *Gadus Morrhua* und anderen Gadusarten gelieferten sogenannten Leberthrans. Das wesentliche Material zur Gewinnung des Iods liefern aber die Strandpflanzen und die vom Meere ausgeworfenen Tange, besonders *Fucus crispus*. Diese werden verbrannt, die zusammengeschmolzene Asche (Varec oder auch Kelp genannt) wird mit Wasser ausgezogen, die gewonnene Lauge durch successives Einkochen und Erkaltenlassen von den krystallisirbaren Salzen (schwefelsaures Kali und Natron, Chlornatrium und Chlorkalium) möglichst befreiet, darauf durch Schwefelsäure neutralisirt, abermals krystallisiren gelassen und die letzte Mutterlauge endlich mit Chlor behandelt, wodurch die darin enthaltenen Iodmetalle zerlegt werden, so dass das wenig lösliche Iod krystallinisch sich niederschlägt; oder die Lauge wird mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und erwärmt, um die schwefelige und die unterschwefelige Säure zu entfernen, und endlich mit einem Zusatze von Braunstein oder noch besser von Eisenchlorid, wie zuerst von H. Schwarz vorgeschlagen worden, destillirt, wobei das abgeschiedene Iod in den Vorlagen sich ansammelt. Die Ausscheidung des Iods aus Iodmetallen durch Eisenchlorid wird durch die Unfähigkeit des Iods, mit Eisen eine dem Eisenchlorid entsprechende höhere Verbindungsstufe (Eiseniodid) einzugehen, bedingt. Kommt daher ein in Wasser gelöstes Iodmetall mit Eisenchlorid in Wechselwirkung, so wird letzteres zu Eisenchlorür reducirt, während das übrige Chlor an das Metall, womit das Iod verbunden ist, tritt und das Iod frei macht, nämlich (es sei das Iodmetall Iodnatrium)

Gewinnung des Iods.

$$NaI + Fe^2Cl^3 + Aq. = 2FeCl + NaCl + I + Aq.$$

In ähnlicher Weise wirkt schwefelsaures Eisenoxyd, nämlich:

$$NaI + Fe^2O^3 3SO^3 + Aq. = 2FeOSO^3 + NaOSO^3 + I + Aq.$$

Sind in der Mutterlauge gleichzeitig Brommetalle, so bleiben sie unzersetzt. — Noch ein anderes Verfahren ist von Millon angegeben worden. Ein Theil der iodmetallehaltigen sauren Mutterlauge wird mit Chlor behandelt, bis das anfangs ausgeschiedene Iod wieder gelöst ist, die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat und alles Iod somit in ICl^3 übergeführt ist, darauf noch 3mal so viel von derselben Mutterlauge zugemischt. Alles Iod wird nun abgeschieden, gemäss der Gleichung $ICl^3 + 3MeI = 3MeCl + 4I$, worin Me das mit Iod verbundene Alkalimetall bezeichnet.

nommene Iod mehr oder weniger tief roth gefärbt, an. Nicht minder merkwürdig ist auch das Verhalten des Iods zum Stärkemehl, wovon es aus jedweder, wenn auch höchst verdünnter wässeriger Lösung mit blauer Farbe niedergeschlagen wird, daher auch eine heiss bereitete und wieder erkaltete verdünnte wässerige Stärkelösung mit zu den empfindlichsten Erkennungsmitteln des Iods gehört.

Iodstärke. Man hat in neuerer Zeit versucht, das Iod in der Form von sogenannter Iodstärke (*Amylum iodatum*) in arzneiliche Anwendung zu nehmen, und zwar, wie es scheint, nicht ohne Erfolg, besonders bei Kindern. Die Darstellung geschieht am besten folgendermaassen: 160 Grane bestes Stärkemehl werden mit etwas Wasser angerührt, dieser Brei unter Hinzufügung von 7 Unzen Wasser in einen gläsernen Setzkolben gegossen, und in dieses Gemisch aus einem zweiten Kolben, worin Wasser über der Lampe mit doppeltem Luftzuge im Sieden erhalten wird, mittelst eines darin luftdicht befestigten Dampfableitungsrohrs siedendheisser Wasserdampf unter öfterem Umschütteln eingeleitet, bis alles Stärkemehl zu einer klaren schleimigen Flüssigkeit gelöst ist. Man fügt nun zu dieser eine Lösung von 100 Granen Iod in einer Auflösung von 100 Granen Iodkalium in 200 Granen Wasser zu, fährt mit dem Einleiten des Dampfes noch einige Minuten fort und lässt dann erkalten. Man erhält auf diese Weise eine vollkommen homogene intensiv blaue Flüssigkeit, worin, nachdem man das Gewicht des Ganzen durch Hinzufügung der erforderlichen Wassermenge auf 5000 Gran gebracht hat, $^1/_{50}$ ihres Gewichts an Iod, also 2 Gr. Iod und ebensoviel Iodkalium, in 100 Gr. aufgelöst sind. Indem man in dieser Flüssigkeit, so lange sie noch heiss ist, ein

Iodsyrup. gleiches Gewicht feinen Zucker auflöst, erhält man den Iodstärkesyrup (*Syrupus Amyli iodati*), welcher genau $^1/_{100}$, in der Unze also sehr nahe 5 Grane freies Iod und ebensoviel Iodkalium enthält. — Wird die in der beschriebenen Weise gewonnene flüssige Iodstärke mit einem Uebermaasse von stärkstem Weingeiste vermischt, so wird das Iodstärkemehl in Gestalt eines dunkelblauen Pulvers niedergeschlagen.

Erkennung des Iods. Man erkennt das Iod als solches leicht an den oben beschriebenen äussern Kennzeichen und ganz besonders an den violetten Dämpfen, welche eine kleine Probe davon beim Erhitzen in einem engen Probircylinder liefert. In einfacher Lösung, dieselbe sei noch so verdünnt, wird es am leichtesten und unzweideutigsten mittelst Chloroforms oder dünnen Stärkekleisters erkannt. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich hinreichend aus der vollständigen Trockenheit, der vollständigen Verflüchtigbarkeit beim Erhitzen einer kleinen Probe im Porcellantiegel über der Weingeistlampe in freier Luft, endlich an der schnellen und vollständigen Löslichkeit in einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron, und ebenso in einer wässerigen Lösung von Iodkalium. Die erstere Lösung ist farblos, wenn Iod nicht in Uebermaass genommen ist, die letztere ist unter allen Umständen rothbraun gefärbt (vgl. S. 113).

Das nicht raffinirte Iod, sogenanntes englisches Iod, ist nicht selten durch Iodcyan, einen sehr giftigen Körper, verunreinigt. Man erkennt solche Verunreinigung, wenn man etwa 50—100 Grane (3—6 Grmm.) des fein zerriebenen Iods in einem Kölbchen mit etwas Wasser schüttelt, darauf die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat mit wässeriger schwefeliger Säure bis zur völligen Entfärbung versetzt, darauf Eisenvitriollösung und etwas Kalilauge und endlich nach vorgängigem Schütteln Salzsäure bis zur sauren Reaction zufügt, — bei gewesenem Vorhandensein von Iodcyan entsteht allmälig ein Niederschlag von Berlinerblau.

Chemisches Verhalten des Iods. § 87. Das Zeichen des Iods ist I, das Aequiv. = 127, entsprechend 2 Volume Ioddampf, dessen spec. Gew. 8,7 beträgt. Das chemische Verhalten des Iods ist im Allgemeinen dem des Chlors und Broms sehr ähnlich, doch sind die Verbindungen, die es mit andern Körpern eingeht, mehrentheils von geringerer Beständigkeit als die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Mit Wasserstoff kann es nur auf mittelbarem Wege

Iods wird in einem weitmündigen Glase mit 30 Theilen Wasser
d in diese Mischung unter fortdauerndem Umrühren ein Strom
stoffgas eingeleitet, bis alles Iod verschwunden und die Flüssigkeit
geworden. Man unterbricht jetzt das Einströmen des Gases, nimmt
weg, schüttet allmälig noch 2 Theile fein zerriebenen Iods hinzu
vohl um, bis alles Iod gelöst ist und die Flüssigkeit dadurch eine
me Farbe angenommen hat. Man beginnt nun mit dem Einleiten
asserstoffgases von Neuem und fährt abermals so lange damit fort,
Farbe der Flüssigkeit verschwunden, eine reine milchweisse an
treten und die Mischung stark nach Schwefelwasserstoffgas riecht.
trübe Flüssigkeit in ein Glas mit gut eingeriebenem Glasstöpsel,
werden, trennt dann die klare Flüssigkeit durch behutsames Ab-
ltriren von dem abgelagerten Schwefel, süsst das Filter mit etwa
n Schwefelwasserstoffwasser aus, bringt endlich das Ganze in eine
te, deren langer Hals bis in die Wölbung einer Vorlage hinein-
stillirt bei raschem Feuer 6 Theile oder etwas darüber davon ab.
lten, giesst den Inhalt der Retorte in ein vorher tarirtes Gefäss,
weniger als 30 Theile betragen sollte, die erforderliche Menge
rtes Wasser zu und verschliesst dann das Gefäss mit einem luft-
den Stöpsel, welchen man vorher noch mit etwas Talg bestrichen
illat in der Vorlage ist fast nur schwefelwasserstoffhaltiges Wasser
egossen.

eben beschriebenen Weise gewonnene wässerige Iodwasserstoff-
ahe $^1/_{10}$ ihres Gewichts reine Säure, schmeckt stark sauer, ist ge-
los, färbt sich aber in Berührung mit der Luft sehr bald gelb und
Luftzutritte allmälig immer dunkler, indem durch Absorption von
der Luft ein Theil des Wasserstoffs oxydirt wird, das hierbei frei
aber gelöst bleibt und der Flüssigkeit jene Farbe ertheilt. Indem
ifen blanken Kupferblechs mit in das Aufbewahrungsgefäss hinein-
ach R. Böttger's Erfahrung, dieser Uebelstand umgangen werden;
de Iod geht an das Kupfer über und erzeugt Kupferiodür, welches
nlöslich ist. Die letztere bleibt daher dauernd farblos und klar.
ntwasserstoffende Wirkung wie die atmosphärische Luft üben auch
reiche chemische Verbindungen aus, so salpeterige Säure, concen-
äure und Schwefelsäure. Letzteres, verbunden mit der geringen
r wässerigen Iodwasserstoffsäure, ist auch Ursache, dass diese nicht
eise wie Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung von Schwefel-
lkalimetalle gewonnen werden kann. — Die wässerige Iodwasser-
in einer Retorte bis zu dem spec. Gew. von 1,7 concentrirt werden,
höchsten Siedepunkt (125 bis 128° C.) hat und 56,38 Proc. reine

(Iodnickel, Iodkobalt, die Iodalkalimetalle), d) durch Fällung, wenn die zu erzielende Verbindung in Wasser unlöslich ist, in Folge wechselseitiger Zersetzung eines in Wasser gelösten Iodmetalles und eines in Wasser gelösten Salzes des betreffenden Metalls (Iodblei, Iodwismuth, Iodkupfer, Iodquecksilber, Iodsilber), e) durch Auflösen von Iod in der wässerigen Lösung des Oxyds, wobei allerdings gleichzeitig ein iodsaures Salz entsteht (die Iodalkalimetalle), oder endlich f) durch Zersetzung eines in Wasser gelösten Iodmetalls mittelst des in Wasser gelösten kohlensauren Salzes, dessen metallisches Radical man in Verbindung mit Iod überführen will (Iodkalium, Iodnatrium). — Mit manchen Metallen geht Iod Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, so mit Quecksilber (Quecksilberiodür, *Iodetum hydrargyrosum*, Quecksilberiodid, *Iodetum hydrargyricum*). Endlich gehen auch gewisse Iodmetalle weitere Verbindungen unter einander ein, welche man

Iodsalze. als Iodsalze, *Iodsalia*, bezeichnen könnte; so vereinigt sich Iodkalium mit Quecksilberiodid in verschiedenen Verhältnissen zu Iodquecksilberkalium, *Iodetum hydrargyrico-kalicum s. Iodhydrargyrat kalicus.*

Von den Iodmetallen sind diejenigen, welche ein Alkali- und Erdmetall und ebenso Eisen, Zink, Mangan, Cadmium, Nickel und Kobalt als Grundlage enthalten, in Wasser und Weingeist löslich; unlöslich oder wenig löslich sind die Verbindungen mit den meisten basischen Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden, somit Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber. Das Iodsilber ist in Salpetersäure und Salmiakgeist unlöslich und durch letzteres besonders vom Chlor- und Bromsilber unterschieden. Doch wird es durch Chlor und Brom zersetzt, nicht aber durch Chlor- und Bromkalium. Die in Wasser

Erkennung der Iodmetalle. löslichen Iodmetalle bringen daher in den Lösungen solcher Metallsalze, deren metallische Grundlage mit Iod eine unlösliche oder wenig lösliche Verbindung eingeht, Niederschläge hervor, welche eben aus solchen unlöslichen Iodmetallverbindungen bestehen. Indem nun manche von diesen Niederschlägen charakteristisch gefärbt sind, z. B. die durch Auflösungen von Quecksilbersalzen hervorgebrachten, so können in gewissen Fällen die betreffenden Metallsalze oder vielmehr deren Lösungen als Erkennungsmittel (Reagens) für in Wasser lösliche Iodmetalle benutzt werden, und umgekehrt.

Als hauptsächliches Erkennungsmittel der Iodmetalle gilt aber deren Verhalten gegen Chlor, Eisenchloridlösung und Untersalpetersäure, und gleichzeitig das oben beschriebene Verhalten des freien Iods gegen Stärkelösung, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die meisten Iodmetalle nämlich, ganz besonders aber die in Wasser löslichen, werden durch Chlor, Eisenchloridlösung und Untersalpetersäure zersetzt und das Iod daraus abgeschieden. Bringt man nun die Mischung mit Stärkelösung (1 Th. Stärke und 50 Th. Wasser, wozu $^1/_{10}$ von der angewandten Stärke an rectificirter Schwefelsäure zugesetzt worden) zusammen, so färbt sich diese blau; schüttelt man die Mischung mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so nehmen diese das freie Iod auf und sammeln sich, nachdem nachträglich etwas Wasser zugefügt worden, bei ruhigem Stehen röthlich oder purpurn gefärbt am Boden des Probircylinders an. Anstatt Chloroform oder Schwefelkohlenstoff kann auch Aether angewandt werden; das durch Chlor frei gemachte Iod geht in den Aether über, welcher nun braun gefärbt obenauf schwimmt. Diese ätherische Lösung unterscheidet sich von der unter ähnlichen Verhältnissen mittelst Brommetalle gewonnenen nicht allein durch eine weit dunklere Farbe, sondern auch durch die Beständigkeit der Färbung, welche, wenn durch Brom veranlasst, allmälig verschwindet, in Folge zersetzender Einwirkung des Broms auf den Aether.

Bei Anwendung von Chlorwasser zum Freimachen des Iods muss ein Ueberschuss des erstern möglichst vermieden werden, indem durch Bildung von Chloriod oder von Iodsäure und Chlorwasserstoff die Reaction gleich wieder aufgehoben wird. Am besten stellt man die Prüfung in der Weise an, dass man zunächst eine kleine Probe von der Lösung des zu prüfenden Körpers mit der Stärkelösung vermischt (je niedriger die Temperatur der Mischung, desto empfindlicher die Reaction), dann einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure und endlich verdünntes Chlorwasser mittelst eines Glasstabes oder einer Tropfröhre tropfenweise zusetzt. Bei Anwendung von Untersalpetersäure, und zwar am besten in Form eines Gemisches aus rauchender rother Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, und ebenso von Eisenchlorid (eine Mischung des officinellen Liquors mit

Unteriodsäure ($= IO^4$ oder IO^3, IO^5) und eine Unter-Ueberiodsäur (I^5O^{19} oder $4IO^3, IO^7$), doch ist die in den letztern Formeln als Compo nent aufgenommene iodige Säure (IO^3) zur Zeit für sich noch unbekannt

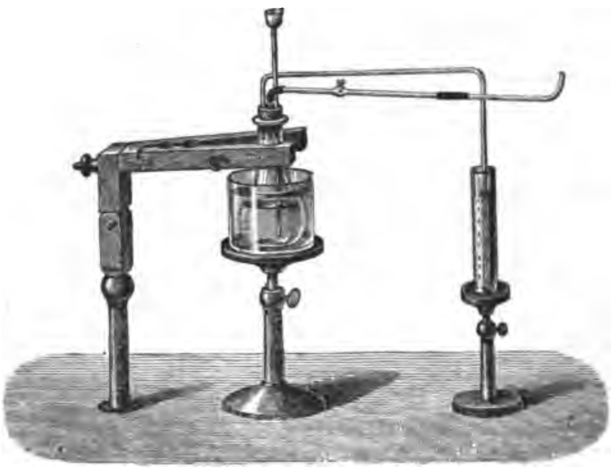
Bereitung von Iodsäure.

Die **Iodsäure** entsteht unter ähnlichen Verhältnissen wie die Chlorsäure nämlich bei der Einwirkung von Iod auf wässerige Lösungen von alkalischen Oxyden. Es entsteht ein Iodmetall und ein iodsaures Salz (z. B. $6KO + 6I + Aq. = 5KI + KOIO^5 + Aq.$), welche mittelst Weingeist, worin das erstere löslich, das letztere unlöslich ist, von einander geschieden werden können. Uebergiesst man 1 Theil Iod mit 8 Theilen Wasser und lässt unter Umschütteln Chlorgas einströmen, so entsteht Chlorwasserstoff und Iodsäure ($I + 5HO + 5Cl = 5HCl + IO^5$), welche beim Neutralisiren mit Aetzbaryt Chlorbaryum und iodsauren Baryt liefern. Das erstere bleibt gelöst, das letztere ist unlöslich. Aus chlorsaurem Kali (in Wasser oder salpetersäurehaltigem Wasser gelöst) treibt Iod das Chlor aus und tritt an dessen Stelle, iodsaures Kali erzeugend. Endlich entsteht auch Iodsäure, wenn Iod mit höchst concentrirter Salpetersäure behandelt wird, und zwar ist dies der kürzeste Weg, um die Iodsäure unmittelbar frei, d. h. ausser Verbindung mit Basen, zu gewinnen: man übergiesst in einem sehr geräumigen Kolben mit flachem Boden, langem und etwas engem Halse 1 Theil Iod mit 5 Theilen höchst concentrirter Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht und erwärmt in freier Luft oder unter gut ziehendem Schornstein, bis alles Iod verschwunden. Man giesst hierauf den gesammten Rückstand, welcher aus abgeschiedener krystallinischer Säure und einer Lösung von Iodsäure in wässeriger Salpetersäure besteht, in eine Porzellanschale ab und lässt bei einer Temperatur zwischen 120 und 150° bis zum Trocknen verdampfen. Man wird von drei Theilen Iod vier Theile Säure erhalten. — Sowohl die reine Säure, als auch deren Salze, werden beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Mischung färbt sich gelb, es entsteht Iodkalium, Chloro-Chlorsäure und freies Chlor; wässerige schwefelige Säure fällt aus der Lösung der Iodsäure und ihrer Salze Iod nieder, welches bei Zusatz von mehr schwefeliger Säure wieder verschwindet, indem Iodwasserstoff und Schwefelsäure entstehen. Man kann dieses Verhalten der schwefeligen Säure benutzen, um Iodsäure und iodsaure Salze als solche auch in der kleinsten Menge zu erkennen. Man bringt in einem Probircylinder einen Tropfen von der fraglichen Flüssigkeit oder von der Lösung des fraglichen Körpers mit Chloroform zusammen und fügt dann unter Umschütteln von einer **stark verdünnten** wässerigen schwefeligen Säure zu — bei Anwesenheit von Iodsäure färbt sich das Chloroform durch Aufnahme von freigewordenem Iod roth. Ein Ueberschuss von schwefeliger Säure muss jedenfalls vermieden werden. In Ermangelung von schwefeliger Säure kann man auch Schwefelwasserstoffwasser anwenden, denn Schwefelwasserstoff scheidet ebenfalls aus Iodsäure Iod aus, welches beim Zufügen von weiteren Mengen von Schwefelwasserstoff zu Iodwasserstoff wird, während die Mischung durch Ausscheidung von Schwefel sich weiss trübt. Auch Wasserstoffgas thut dasselbe, so wenn man die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure ansäuert und darauf einen Zinkstab hineinlegt. Endlich kann als reducirendes Mittel auch die Lösung irgend eines Morphiumsalzes benutzt werden, welche ausserdem noch den Vortheil hat, dass ein Ueberschuss nichts schadet. — In der Hitze werden die Iodsäure-Salze zersetzt, es entweicht Sauerstoff, in manchen Fällen auch Iod, und es bleibt ein Iodmetall (z. B. bei iodsaurem Kali), oder ein Gemenge aus solchem und Oxyd (z. B. bei iodsaurem Natron und iodsaurem Kalk), oder endlich ein Gemenge von Oxyd und überiodsaurem Salze (z. B. bei iodsaurem Baryt) zurück.

Die **Ueberiodsäure** entsteht ausser in dem eben angeführten Falle besonders beim Einleiten von Chlorgas in eine, überschüssiges Alkali enthaltende, heisse Lösung von iodsaurem Alkali (z. B. $2Cl + NaOIO^5 + 3NaO + Aq. = 2 NaCl + 2NaO, IO^7$). Das nur sehr wenig lösliche zweibasische überiodsaure Natron scheidet sich ab. Wird es in möglichst wenig kalter verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fällt $2AgO, IO^7$ nieder, welches durch Salpetersäure in $AgOIO^7$ übergeführt werden kann, das durch Wasser in $2AgO, IO^7$ und freie Iodsäure zerfällt, die vom Wasser aufgenommen wird.

den Mischung aus Zink, Wasser und Säure, oder in einem Wasserstoffgasstrom befindlich, geht ein geringer Theil desselben gasförmig in das Wasserstoffgas über und ertheilt letzterem die Eigenschaft, mit grüner Flamme zu brennen und eine verdünnte Silbersalpeterlösung, durch welche das Gas geleitet wird, zu schwärzen (man kann zu diesem Versuche den untenstehenden Apparat (Fig. 68) benutzen. Mit Wasser in einem

Fig. 68.



Destillirapparate erhitzt, entweicht mit den Wasserdämpfen auch dampfförmiger Phosphor, welcher bei Condensation der Wasserdämpfe in dem kälteren lufthaltigen Raume leuchtet, und in der Vorlage zu festen Körnchen sich verdichtet, während das wässerige Destillat phosphorige Säure haltig wird.

Ermittelung von Phosphor in organischen Gemengen.

Auf dieses letztere Verhalten des Phosphors gründet sich das von E. Mitscherlich angegebene Verfahren zu dessen Ausmittelung in organischen Gemengen. Die verdächtige Substanz wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser versetzt und in einem Kolben *A* (Fig. 69) der Destillation unterworfen. Mit dem Kolben steht ein Entbindungsrohr in Verbindung und dieses mit einem gläsernen Kühlrohre *ccc*, welches durch den Boden des Cylinders *B*, worin es mit einem Kork befestigt ist, hindurchgeht und in ein Gefäss *C* mündet. Aus dem Gefäss *D* lässt man durch einen Hahn kaltes Wasser in den Trichter *ii* fliessen, dessen unteres offenes Ende auf dem Boden des Gefässes *B* ruht; dadurch findet in diesem ein aufsteigender Strom von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Rohr *c* einströmenden Wasserdämpfe abgekühlt werden, das erwärmte Wasser fliesst durch das Rohr *g* in das Gefäss *E* ab. — Da, wo die Wasserdämpfe oben bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortdauernd das deutlichste Leuchten, gewönlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man fünf Unzen einer Masse zur Destillation verwendet, die nur $^1/_{40}$ Gran Phosphor, also nur $^1/_{1000}$ % oder $^1/_{100000}$ Phosphor enthält, über drei Unzen abdestilliren, welches über eine halbe Stunde dauert ohne dass das Leuchten aufhört; es konnte ununterbrochen deutlich wahrgenommen werden. Die Destillation wurde bei einem für diesen Zweck angestellten Versuch nach einer halben Stunde unterbrochen und der Kolben offen vierzehn Tage hingestellt, dann die Destillation wiederholt und das Leuchten eben so vollständig wie vorher beobachtet. Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt; da Aether und Alkohol

mit frischem Wasser, darauf mit stärkstem Weingeiste, dann einige Male mit Aether ab, giesst endlich zum dritten Male Aether darauf, verschliesst mit einem guten Korke und bewahrt an einem kalten dunkeln Orte auf.

Aetherische und fette Oele nehmen den Phosphor in reichlicher Menge auf, am reichlichsten aber Schwefelkohlenstoff, welcher das Zehnfache und mehr vom Phosphor aufnehmen kann, ohne den flüssigen Zustand zu verlieren. Aehnlich verhalten sich Chlorschwefel, Chloroform und Schwefelphosphor, aus deren Lösungen, wenn sie warm bereitet wurden, beim Erkalten ein Theil des Phosphor in farblosen Dodekaëdern auskrystallisirt. — Der farblose Phosphor ist sehr leicht oxydirbar und absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft und zerfliesst allmälig zu einem sauren Syrup, welcher eine concentrirte Lösung von phosphoriger und von Phosphorsäure ist. Wenn ein grösseres Phosphorstück oder mehrere kleine Phosphorstücke beisammen einander berührend dem Zutritte der Luft ausgesetzt sind, so tritt mehrentheils in kurzer Zeit eine Selbstentzündung ein und der Phosphor verbrennt flammend zu Phosphorsäure, daher die Nothwendigkeit, den Phosphor unter Wasser aufzubewahren, welches davon nicht zersetzt wird, ausser in hoher Temperatur oder unter Vermittelung alkalischer Oxyde. Wasser, worin Phosphor aufbewahrt wird, riecht knoblauchartig und schwärzt Silberlösung; diess wird theils durch darin diffundirten Phosphordampf, theils durch einen Gehalt an phosphoriger Säure veranlasst, deren Bildung durch den Sauerstoff der vom Wasser absorbirten Luft bedingt wurde. — Aus Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalzlösungen werden durch Phosphor die Metalle theils rein, theils als Phosphormetalle niedergeschlagen und die Flüssigkeiten enthalten dann phosphorige Säure.

Phosphor ist leicht entzündlich, ist giftig.

Die Leichtentzündlichkeit des Phosphors und die Bösartigkeit der durch Phosphor verursachten Brandwunden machen die grösste Vorsicht bei Handhabung von Phosphor nothwendig. Wenn eine Verbrennung stattgefunden, so ist ein Liniment aus Leinöl und Kalkwasser, oder aus Leinöl und in Wasser zerrührter gebrannter Magnesia das zweckmässigste Hülfsmittel. Innerlich wirkt der Phosphor als ein im höchsten Grade reizendes und entzündendes Gift, gegen welches zunächst gebrannte Magnesia in Chlorwasser zerrührt das zweckmässigste Gegenmittel sein dürfte. In den Fabriken, wo die sogenannten Reibzünder, deren wesentlich zündendes Material Phosphor ist, verfertigt werden, sind die Arbeiter nicht selten mit einer sehr bösartigen Degeneration der Kiefernknochen heimgesucht, deren nächste Ursache nur die Dämpfe von phosphoriger Säure sein können, welche bei der Anfertigung dieser Zündhölzer sich entwickeln und in dem Raume verbreiten. Gute Ventilation und Aufstellen von Chlorkalk auf flachen Schüsseln sind die hier anzuwendenden zweckmässigsten Präventivmaassregeln.

Rother Phosphor.

Wird farbloser Phosphor bei Ausschluss sauerstoffgashaltiger Luft, so z. B. in einer mit Kohlensäuregas angefüllten Retorte, mit deren Hals eine in Quecksilber tauchende Glasröhre von etwas über 30 Zoll Länge in Verbindung gesetzt ist, allmälig höher erhitzt (240—250°), so geht er langsam in rothen Phosphor über, welcher wie der glasige Stangenphosphor nichts Krystallinisches zeigt, dem aber auch sonst die Eigenschaft, eine regelmässige Gestaltung anzunehmen, abgeht, während bekanntlich der farblose Phosphor krystallisirbar ist. Dieselbe Wirkung übt auch das Licht aus, daher das oberflächliche Rothwerden der Phosphorstangen, wenn sie unter Wasser in dem Zutritte des Lichts ausgesetzten Gläsern aufbewahrt werden. Am stärksten findet die Röthung in violetten Gläsern statt. In Schwefelkohlenstoff ist der rothe Phosphor unlöslich, daher man

sich auch dieses Mittels bedient, um denselben ganz rein von noch unverändert gebliebenem farblosen Phosphor zu erhalten. In ganzen Stücken erscheint er braunroth, ist spröde, von muscheligem Bruche und unvollkommenem Metallglanz: als Pulver erscheint er mehr scharlachroth. Sein spec. Gewicht ist bei + 17° = 2—2,09. Er ist, wenn vollkommen frei von gewöhnlichem Phosphor, geruch- und geschmacklos, nicht giftig, leuchtet nicht an der Luft und absorbirt nur sehr langsam Sauerstoff und Feuchtigkeit; er ist in Wasser, Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich, wird durch alkalische Laugen in der Wärme nicht angegriffen, von mässig concentrirter Salpetersäure jedoch oxydirt. In einer Atmosphäre von Kohlensäuregas über die Temperatur, bei welcher er sich erzeugte, hinaus erhitzt, kommt er bei 261° zum Schmelzen und kehrt ohne Gewichtsveränderung in den ursprünglichen Zustand zurück. Durch heftigen Schlag, heftiges Reiben kann er entzündet werden, verbrennt aber viel langsamer als der gewöhnliche Phosphor, weil die Verbrennung nur in dem Maasse fortschreitet, als durch die dabei entwickelte Hitze die Verwandlung in letzteren vor sich geht.

§ 92. Der Phosphor verhält sich ausschliesslich als Säureradical. Er geht mit Sauerstoff drei saure Verbindungen ein, nämlich unterphosphorige Säure = PO, phosphorige Säure = PO^3 und Phosphorsäure = PO^5, von denen die letztere, welche in verschiedenen Modificationen sich darbietet, allein in pharmaceutischer Beziehung von Interesse ist; daher auch weiterhin ausführlich behandelt ist. **Chemisches Verhalten des Phosphors.**

Die unterphosphorige Säure entsteht beim Digeriren von Phosphor mit Lösungen von alkalischen Oxyden, am besten alkalisch-erdigen, so z. B. Kalkmilch, nämlich:

$$3\,CaOHO + 4P + 6HO + Aq. = PH^3 + 3(CaO\ 2HO,PO) + Aq.$$

Mittelst verdünnter Kleesäure kann die unterphosphorige Säure vom Kalk getrennt und dann durch Verdunsten der Lösung concentrirt werden. Sie stellt im concentrirten Zustande, mit sehr nahe 50 % Wasser, eine syrupsdicke Flüssigkeit dar, welche beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerfällt nämlich:

$$2(3HO,PO) = PH^3 + 3HO,PO^5).$$

Die Salze sind in Wasser löslich und wasserhaltig, und geben beim Erhitzen Wasser, Phosphorwasserstoff und zurückbleibendes pyrophosphorsaures Salz, z. B.

$$2(CaO\ 2HO,PO) = 2CaO,\ bPO^5 + PH^3 + HO.$$

Sie wirken auf die Oxyde der edeln Metalle reducirend ein.

Die phosphorige Säure entsteht gleichzeitig mit Phosphorsäure bei langsamer Oxydation des Phosphors, rein aber durch Zersetzung des Phosphorchlorürs oder phosphorigen Chlorids durch Wasser ($PCl^3 + 3HO = 3HCl + PO^3$). Beim Eindampfen bis zur Syrupsdicke entweicht die Chlorwasserstoffsäure. Wird nun die concentrirte Flüssigkeit unter die Luftpumpe gebracht, so gesteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse: $3HO,PO^3$. Beim Einkochen der wässerigen Lösung, sowie beim Schmelzen der krystallisirten Säure zerfällt sie in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure, nämlich: **Phosphorige Säure**

$$4(3HO,PO^3) = PH^3 + 3(3HO,PO^5).$$

Dem Phosphorwasserstoff ist jedoch immer freier Wasserstoff beigemengt. Von den Salzen sind die Alkalisalze leicht löslich; dieselben bringen in Lösungen von Kalk-, Baryt-, Magnesia- und Bleisalzen Niederschläge von unlöslichen phosphorigsauren Salzen hervor (Unterschied von der unterphosphorigen Säure, deren gleichnamige Salze in Wasser löslich sind), von denen die drei ersteren, nicht aber das letztere, in Essigsäure löslich sind. In den normalen phosphorigsauren Salzen sind auf 1 Aequiv. Säure 2 Aequiv. fixer Basis und 1 Aequiv. basisches Wasser

Reducirende Wirksamkeit der phosphorigen Säure. enthalten. Die phosphorige Säure ist somit eine dreibasische Säure. Die phosphorige Säure wirkt auf viele Verbindungen reducirend ein, so namentlich auf salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid, schwefelige Säure. Das salpetersaure Silberoxyd wird zu metallischem Silber, das Quecksilberchlorid zu Chlorür, und ist in letzterem Falle phosphorige Säure in Ueberschuss und wird die Mischung erwärmt, so wird metallisches Quecksilber abgeschieden, nämlich: $4HgCl + 2PO^3 + 4HO = 4HCl + 2PO^5 + 4Hg$. Das Quecksilberchlorid ist besonders zur Entdeckung von phosphoriger Säure sehr geeignet, noch $^1/_{1000}$ von dieser letztern kann dadurch leicht wahrgenommen werden. Wässerige schwefelige Säure mit einem Ueberschusse von phosphoriger Säure erwärmt giebt Schwefelwasserstoff (nämlich: $3PO^3 + 2SO^2 + 2HO + Aq. = 3PO^5 + 2HS + Aq.$), welcher bewirkt, dass bei Gegenwart von arseniger Säure Schwefelarsen ausgefällt wird. Ist schwefelige Säure im Ueberschuss, so findet zwischen dieser und dem Schwefelwasserstoff eine Reaction statt; letzterer wird nicht wahrgenommen, sondern es wird Schwefel abgeschieden (nämlich: $2HS + SO^2 = 2HO + 2S$). — Wasserstoff im *statu nascente* verwandelt die phosphorige, sowie die unterphosphorige Säure in Wasser und Phosphorwasserstoff, welcher letztere dem Wasserstoffgas sich beimischt, und darin leicht sowohl durch die grüne Färbung der Flamme, als auch durch die Schwärzung erkannt werden kann, welche solches Wasserstoffgas in verdünnter Höllensteinlösung veranlasst.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel, Wie Sauerstoff, so verhält sich auch Schwefel gegen Phosphor, und wie jener damit Sauerstoffsäuren, so liefert dieser Sulfosäuren. Sie entstehen unmittelbar durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel, die höhern Schwefelungsstufen jedoch nur in höherer Temperatur und unter äusserst heftiger Explosion.

Chlor, Brom, Iod und Die Verbindungen mit Chlor, Brom und Iod sind nicht sauer. Der Fünffach-Chlor-Phosphor (PCl^5), welcher fest ist, in nicht dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, zerfliesst allmälig, indem er in Folge von Aufnahme von Feuchtigkeit unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas in flüssiges Phosphoroxychlorid $= P^{O^2}_{Cl^3}$, übergeht, welche Verbindung in neuerer Zeit vielfach zur Darstellung wasserfreier organischer Säuren (vgl. § 147 D.) benutzt worden ist. Der Zweifach-Iodphosphor $= PI^2$, welchen man durch Eintragen von Iod in eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 78, S. 76) erhält, hat in neuerer Zeit insofern eine pharmaceutische Wichtigkeit erlangt, als aus dessen Einwirkung auf Glycerin Allyliodür (C^6H^5, I) hervorgeht, welches leicht in Allylrhodanür oder ätherisches Senföl übergeführt werden kann (vgl. § 125).

Wasserstoff. Mit Wasserstoff vereinigt sich Phorphor ebenfalls in mehreren Verhältnissen. Die eine Verbindung ist gasförmig, unter dem Namen Phosphorwasserstoffgas bekannt und besonders durch ihre unter gewissen Umständen erfolgende Selbstentzündung merkwürdig; ihre Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen PH^3. Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas entsteht unter andern beim Erhitzen von Phosphor mit alkalischen Laugen, so mit Aetzkaliflüssigkeit. Die Wechselwirkung geht zunächst zwischen 4 Aeq. Phosphor und 3 Aeq. Kalihydrat vor sich, nämlich: $4P + 3KOHO = 3KOPO + PH^3$. Bei Vorhandensein eines grossen Ueberschusses an Alkali verwandelt sich aber das unterphosphorigsaure Salz leicht weiter unter Wasserzersetzung in phosphorigsaures, daher auch dem so gewonnenen Phosphorwasserstoffgase freies Wasserstoffgas beigemengt ist, was man durch eine Auflösung von Kupfervitriol erkennt, die man in das das Gas enthaltende Gefäss treten lässt. Das reine Gas wird dadurch vollständig absorbirt unter Bildung von Wasser und Phosphorkupfer, das beigemengte Wasserstoffgas bleibt zurück. Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas verliert seine Selbstentzündlichkeit, wenn demselben geringe Spuren von Alkohol- und Aetherdampf, oder des Dampfes von ätherischen Oelen, besonders von Terpentinöl und Steinöl, beigemischt werden. Das Phosphorwasserstoffgas geht mit manchen festen und flüssigen Chloriden, so mit Zinn- und Antimonchlorid, mit Chloraluminium u. a., Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, ebenso auch mit Bromund Iodwasserstoff. Alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt.

n, sondern enthalten mehrentheils freies Metall eingemengt, oder sie eim Quecksilber, Verbindungen aus Phosphormetall und unverändertem So besitzt der Niederschlag, welchen Phosphorwasserstoff in Queck-llösung hervorruft, gleichviel, welches der beiden Reagentien vorwaltet, nensetzung: $Hg^3P^2 3HgCl + 3HO$. Unter allen Metalllösungen ist ne Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder einem andern Silber-m empfindlichsten gegen Phosphorwasserstoffgas, indem in solcher im Eintritte auch sehr kleiner Spuren von Phosphorwasserstoffgas ne Bräunung und bald ein schwarzer Niederschlag entsteht, welcher ge aus metallischem Silber und Phosphorsilber ist.

Phosphorsäure.

$PO^5 = 71.$

Die **Phosphorsäure** ist die höchste Oxydationsstufe des , worin mit 1 Aequivalent des letztern = 31 5 Aequivalente = 40 verbunden sind, daher sie im Allgemeinen durch die O^5 bezeichnet wird. Sie ist im Zustande von Phosphorsäure-Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche häufig verbreitet und macht als phosphorsaurer Kalk (Knochenerde) einen wesentlichen ındtheil des thierischen Knochengerüstes aus.

ellt Phosphorsäure dar:

der Knochenerde mittelst verdünnter Schwefelsäure (*Acidum phosphoribus*). Diese Säure hält immer etwas Kalk und Magnesia und wohl auch ıre zurück, und trübt sich daher beim Vermischen mit Weingeist, welfelsauren und phosphorsauren Kalk und Magnesia daraus niederschlägt. egenwärtig nur behufs der Gewinnung von phosphorsaurem Natron

Verschiedene Darstellungsweisen der Phosphorsäure.

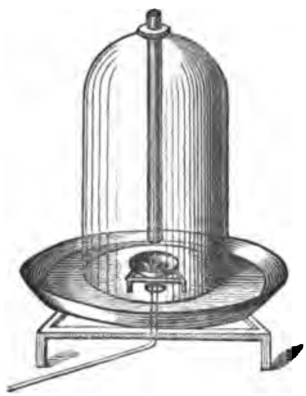
ch Zerfliessenlassen von Phosphor an *cidum phosphoricum per deliquium s. phos-* Um bei Bereitung dieser Säure gegen ntzündung des Phosphors gesichert zu ırt man wie in der nebenstehenden Figestellt ist. Man bringt in Glasröhren Zoll Länge und 4—5 Linien Weite, beiden Enden offen, am untern aber ıgt sind (*a*), Phosphorstangen von paske und solcher Länge, dass dieselben

Fig. 70.



Salpetersäure gekocht worden, phosphorige Säure und bringt in Quecksilberchloridlösung einen weissen (Quecksilberchlorür), in Silberlösung allmälig einen grauschwarzen Niederschlag, ein Gemenge von Phosphorsilber und metallischem Silber, hervor;

Fig. 71.



Bereitung der wasserleeren Phosphorsäure.

3. durch feuriges Verbrennen des Phosphors in der Luft oder in Sauerstoffgas (*Acidum phosphoricum per ignitionem paratum*), und kann hierzu den in der beigegebenen Figur 71 dargestellten Apparat anwenden. Der Glasteller, welcher in der Mitte durchbohrt ist und mittelst eines knieförmig gebogenen Glasrohres mit einem, atmosphärische Luft oder besser Sauerstoffgas enthaltenden Gasreservoir in Verbindung steht, ist auf einen Dreifuss gestellt und trägt auf einem kleinen Dreifuss von Glas eine kleine Porcellanschaale. Man legt ein erbsengrosses Stückchen wohlausgetrockneten Phosphors auf das Schälchen, entzündet es durch Berührung mit einem an einem Ende erwärmten Draht oder Glasstabe und setzt schnell die Glocke auf. Sobald der Phosphor verbrannt ist, wird ein weiteres Stückchen, welches man vorher sorgfältig und mit grosser Vorsicht zwischen weissem Fliesspapier abgetrocknet, durch das Porcellanrohr eingetragen, und so fortgefahren, bis der Inhalt des Gasreservoirs erschöpft ist.

Das Product, welches sich in schneeähnlichen Flocken an die Wandungen der Glocke und auf den Teller niederschlägt, ist wasserleere Phosphorsäure (Phosphorsäure-Anhydrid), welche mit Wasser zunächst einbasische Phosphorsäure, $HOaPO^5$, auch Metaphosphorsäure genannt, giebt, daher Eiweisslösungen coagulirt, Chlorbaryum- und Höllensteinlösung weiss fällt. Der letztere Niederschlag ist $AgOaPO^5$, und durch seine Löslichkeit im Ueberschusse von metaphosphorsaurem Alkali noch weiter charakterisirt (das gelbe dreibasisch-phosphorsaure und das weisse zweibasisch-phosphorsaure Silberoxyd sind nämlich unlöslich, das erstere in einem Ueberschusse von dreibasisch- oder gewöhnlichem, das zweite in einem Ueberschusse von zweibasisch- oder pyro-phosphorsaurem Natron). Der in Chlorbaryumlösung erzeugte Niederschlag ist $BaOaPO^5$, d. h. metaphosphorsaurer oder *a*phosphorsaurer oder endlich einbasisch-phosphorsaurer Baryt, was alles gleichbedeutend ist. Die zwei- und dreibasischen Säuren dagegen bewirken nur nach vorgängiger Neutralisation in Chlorbaryumlösung eine Fällung (nämlich $2BaO, bPO^5$ und $3BaO, cPO^5$). Die einbasische Phosphorsäure ist in dem sogenannten *Acidum phosphoricum glaciale* enthalten;

4. durch Oxydation von Phosphor mittelst Salpetersäure. Das Product, die ausschliesslich officinelle Säure (*Acidum phosphoricum officinale*), ist die dreibasische Phosphorsäure, d. h. Phosphorsäure, welche in ihrem Hydrate 3 Aequiv. Wasser enthält, wovon in den Salzen 1, 2 oder 3 durch 1, 2 oder 3 Aequiv. Base vertreten sind. Sie lässt Eiweisslösungen ungetrübt und schlägt nach vorhergegangener Neutralisation mit einem Alkali Silbersalze gelb nieder. Der Niederschlag ist $3AgO, cPO^5$. Durch Erhitzen bis 212° C. wird sie in zweibasisches Hydrat $= 2HO, bPO^5$, und durch Glühen in einbasisches Hydrat $= HOaPO^5$ (*Acidum phosphoricum glaciale*) verwandelt. Bei weiterem Erhitzen verdampft dieses ohne Rückstand.

Meta- und Pyrophosphorsäure.

Die ein- und zweibasische Phosphorsäure lassen sich auch als gepaarte Säuren betrachten, deren Paarling bei ersterer durch 2, bei der zweiten durch 1 Aequiv. wasserleere Phosphorsäure (inactives Phosphorsäure-Anhydrid) ausgemacht wird, nämlich: $(2PO^5) 3HO, PO^5$ und $(PO^5) 2 (3HO, PO^5)$. Die einbasische Säure wird auch, wie schon erwähnt, Metaphosphorsäure genannt und durch aPO^5 ausgedrückt; die zweibasische Phosphorsäure führt auch die Namen Pyrophosphorsäure und Paraphosphorsäure und hat die Bezeichnung bPO^5; die dreibasische endlich heisst gewöhnliche Phosphorsäure und hat die Bezeichnung cPO^5, sie ist die ausschliesslich natürlich vorkommende.

Fig. 72.



Bereitung der officinellen Phosphorsäure

der officinellen ceutischen Labora- zweckmässigsten lbens mit flachem erden 12 Gewichts- tersäure von 1,18 ehalt gegeben und ior, welchen man ser gut abgespült n Kolben auf das dessen Mündung eine kleine flache Salpetersäure eine erlangt hat, tritt hor eine Reaction hosphoriger Säure die Salpetersäure rt, welches, Gas- en Theil des Kol- r auf Kosten der wieder zu Unter- Der Kolben füllt ichgelben Dämpfen an, welche jedoch bald durch ersetzt werden. Sollte in Folge zu starker Erwär- erden, so hat man nur nöthig, entweder den Kolben nd eine etwas höhere Sandschicht darunter zusam- armes destillirtes Wasser durch den Trichter in die lassen.

nigt wird übrigens die Operation, wenn in den Kolben von stossenen Glases, wovon das feine Pulver abgesiebt wor- r dadurch bewirkten grossen Vertheilung des Phosphors lches bei nicht richtiger Auswahl leicht zu anderweitigen ure Veranlassung geben kann, wendet man besser grob rgängig zunächst mit Salzsäure und dann mit Wasser aus-

und deren Reinigung von arseniger und phosphoriger Säure.

hört und von dem noch vorhandenen Phosphor aus sich entwickeln, nimmt man den Kolben hinweg uf etwas erwärmten Sand bei Seite. Wenn nach bene Phosphor erstarrt ist, was übrigens zuweilen ng stattfindet, wird die saure Flüssigkeit in eine aht umstrickte Porcellanschaale mit ächter Porcel- m zweimal zu gleichem Zwecke benutzt werden r von der concentrirten heissen Säure angegriffen eiem Feuer im Freien oder unter einem mit einem Verbindung stehenden Verschlage bis zum Sieden Zeitpunkte tritt eine stürmische Entwickelung von lge einer nun vor sich gehenden Reaction zwischen Säure und der concentrirter gewordenen Salpeter- t haben und wenn nöthig die Schaale vom Feuer mässigen. Hat die Entwickelung der gelben Dämpfe weiter. Es können nun zwei Fälle eintreten. Ent- weitern Zeitpunkte die ganze Flüssigkeit plötzlich nicht statt, sondern es kommen bei fortgesetztem Mitte der Flüssigkeit zum Vorscheine. Das erstere andte Phosphor arsenhaltig war, die saure Flüssig- hält. Es tritt zwischen letzterer und der noch vor- eine Wechselwirkung ein, die phosphorige Säure t und die arsenige Säure zu Arsen reducirt, welches vollständig abscheidet, wobei auch ein knoblauch- wird. In solchem Falle nimmt man die Schaale dünnt mit Wasser und filtrirt dann vom abgeschiede-

nen Arsen ab, nachdem man die Vorsicht gebraucht, das Filter vorher zunächst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit reinem Wasser auszulaugen. Das Filter, worauf nach beendigter Filtration der Arsen zurückgeblieben, wird mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser ausgesüsst. Man giesst etwas Weniges von dem sauren Filtrate in einen Reagircylinder und prüft mittelst Quecksilberchloridlösung, oder durch Erhitzen auf Platinblech, ob noch phosphorige Säure darin vorhanden, was mehrentheils der Fall sein wird. In solchem Falle fügt man dem gesammten Filtrate eine angemessene Menge reine Salpetersäure zu und dampft von Neuem ein, bis eine mittelst eines etwas erwärmten Glasstabes oder mittelst eines Platinspatels herausgenommene Probe nach geschehener Auflösung in etwas Wasser nicht mehr weder auf Salpetersäure noch auf phosphorige Säure reagirt. Letzteres geschieht auf die Weise, dass man zu der Hälfte der Auflösung in einem Reagircylinder etwas Aetzsublimatlösung zufügt und erwärmt — eine weisse Trübung (Quecksilberchlorür) giebt die Anwesenheit von phosphoriger Säure zu erkennen. Sollte dies nun wider Erwarten der Fall sein, so lässt man erkalten, fügt abermals etwas Salpetersäure zu und dampft von Neuem ein. Hatte aber keine Schwärzung, folglich keine Ausscheidung von Arsen stattgefunden, weil der benutzte Phosphor arsenfrei gewesen war, so beweisen die bei weiterer starker Erhitzung auftretenden Flämmchen das Vorhandensein von phosphoriger Säure, welche eben bei einem gewissen Grade der Erhizung mit Wasser zu Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure sich umsetzt, nämlich: $4 (3HO, PO^3 = PH^3 + 3 (3HO, PO^5)$. Man lässt daher in solchem Falle erkalten, setzt Wasser und Salpetersäure zu und verfährt weiter wie im Vorhergehenden.

Eigenschaften der reinen offic. Phosphorsäure. Die nachträglich mit Wasser bis zum vorschriftsmässigen specifischen Gewichte verdünnte reine Phosphorsäure stellt nun eine klare farb- und geruchlose Flüssigkeit dar von stark saurem Geschmack, enthält bei einem spec. Gew. = 1,13 sehr nahe 16 % wasserleere Säure (somit $= 3HO, PO^5 + 346$ Aq. = 444), wirkt auf organische Gewebe nicht ätzend, coagulirt nicht Eiweiss, giebt mit Lösungen von Höllenstein und Chlorbaryum keine Niederschläge. Wird aber zu der silberhaltigen Probe und ebenso zu der baryumhaltigen Probe nachträglich Salmiakgeist tropfenweise zugefügt, so entsteht in der ersten ein gelber, in der zweiten ein weisser Niederschlag. Wird etwas von der Säure in einem Platinschälchen so weit verdunstet und erhitzt, bis die Säure in dicken weissen Dämpfen sich zu verflüchtigen beginnt, dann erkalten gelassen und der Rückstand mit destillirtem Wasser aufgenommen, so giebt diese Flüssigkeit nun mit Eiweisslösung, Höllenstein- und Chlorbaryumlösung unmittelbar weisse Niederschläge. — Durch dieses gesammte Verhalten wird die Identität der officinellen Phosphorsäure hinreichend festgestellt; die Reinheit ergiebt sich aus dem Ausbleiben jeder Reaction bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser in der Kälte und beim Erwärmen (arsenige und Arsensäure), mit Lösungen von Höllenstein und Chlorbaryum nach vorgängigem Zusatz von etwas reiner Salpetersäure (Salz- und Schwefelsäure), mit Aetzsublimatlösung bei nachträglichem Erwärmen (phosphorige Säure), mit Eisenvitriollösung und reiner concentrirter Schwefelsäure (Salpetersäure), endlich mit höchstrectificirtem Weingeist (erdige Salze).

Verhalten der Phosphorsäure zu den Basen. § 95. **Phosphorsäuresalze.** Die Phosphorsäure ist, wie schon erwähnt, eine dreibasische Säure, d. h. eine Säure, welche in ihren normalen Salzen auf 1 Aeq. Säure ($= PO^5 = 71$) 3 Aeq. einsäuriger Basis aufnimmt, die entweder 3 Aeq. Basis (wie in der Knochenasche, dem gelben Silberniederschlage und dem ammoniakalischen Magnesianiederschlage), oder 2 Aeq. Basis und 1 Aeq. basisches Wasser (wie in dem officinellen Natronsalze), oder 1 Aeq. Basis und 2 Aeq. basisches Wasser (wie im löslichen sauren phosphorsauren Kalke) sein können. Von den normalen Phosphorsäuresalzen mit 3 oder 2 Aeq. Basis sind nur diejenigen im Wasser löslich, welche ein eigentliches Alkali enthalten, daher auch diese letzteren Salze in Auflösungen anderer Salze, deren Basen mit Phosphorsäure unlösliche Verbindungen liefern, Niederschläge veranlassen, welche jedoch mehrentheils in freier Säure löslich sind, so dass sie nicht entstehen, wenn die eine oder die andere der zusammengebrachten Lösungen freie Säure in erheblicher Menge enthält. Besonders charakteristisch ist überhaupt für die in Wasser löslichen Phosphorsäuresalze der gelbe Silberniederschlag ($3AgO, PO^5$), welcher beim Zusammenbringen mit Höllensteinlösung entsteht. Sogar manche in Wasser unlösliche weisse Phosphorsäuresalze (z. B. die Salze mit alkalischerdiger Basis) nehmen

stimmung der Phosphorsäure.

e nachträglich mit einem Uebermaass von Aetzammoniak versetzt r filtrirt worden. Dieses Reagens bringt in jeder Flüssigkeit, welche es in Wasser lösliches Phosphorsäuresalz enthält und vorher mit k alkalisch gemacht worden, einen weissen Niederschlag hervor, sphorsaures Ammoniumoxyd-Magnesiumoxyd ($AmO\,2MgO,\ cPO^5$ + d durch Glühen in $2MgO,\ bPO^5$ verwandelt wird. Aus dem Gewichte ckstandes kann auch die Menge der vorhanden gewesenen Phosphor- mt werden, nämlich $2MgO,\ PO^5 = 111$, folglich $\frac{111}{71} = 1{,}563$, $\frac{2MgO,\ PO^5)}{1{,}563} = x\,PO^5$, d. h. jedwede Menge zweibasisch-phosphorsau- giebt durch Division mit 1,563 als Quotienten die entsprechende horsäure. Arsensäure verhält sich allerdings unter gleichen Verhält ähnlich, dagegen giebt die Lösung des ungeglühten Phosphorsäure- in reiner verdünnter Essigsäure mit Silberlösung einen gelben, die resalzes einen braunrothen Niederschlag.

Erkennung der Phosphorsäure in sauren Lösungen.

oniakalische Magnesiasalzlösung als Reagens auf Phosphorsäure ist, Vorhergehenden hervorgeht, nur auf neutral- oder alkalischreagi- keiten anwendbar, welche nicht schon durch freies Ammoniak allein en, zur Prüfung saurer Flüssigkeiten, welche ohne Trübung zu erlei- tralisirt werden können, dagegen durchaus unzulässig, da der Nie- jeder freien Säure löslich, dessen Entstehung daher durch freie dert wird. Anders verhält es sich mit einer Lösung von Uranoxyd- Essigsäure. Diese bringt in phosphorsäurehaltigen Flüssigkeiten, icht ein grosses Uebermaass an freier Mineralsäure enthalten, einen gelblichweissen Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniumoxyd- rvor, welcher von dem entsprechenden Magnesianiederschlage wè- dadurch sich unterscheidet, dass er in freier Essigsäure unlöslich m Glühen hat der Niederschlag die Zusammensetzung $2Ur^2O^3,\ PO^5$ dann genau 20 % Phosphorsäure (Knop.). — Noch ein anderes ittel für Phosphorsäure, welches, wie die Uranoxydlösung, für saure anwendbar ist, bietet molybdänsaures Ammoniumoxyd dar. Um lben auf Phosphorsäure zu prüfen, bringt man zunächst etwas von g in Wasser in einen Reagircylinder, fügt dazu tropfenweise so viel asserstoffsäure, als erforderlich, um die anfangs entstandene Trübung heben, und hierauf von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Lösung n Körpers, gleichviel ob Wasser oder Salzsäure das Lösungsmittel l erwärmt — bei Gegenwart von Phosphorsäure färbt sich das Ge- nd es entsteht allmälig ein Niederschlag, welcher molybdänsäurehal- sch-phosphorsaures Ammoniumoxyd ist. Ueberschüssige Phosphorsäure bindung, so dass die Reaction nur bei einem Ueberschusse von mo-

Ueberführung in Arsensäure veranlassen könnte, so die Anwendung von Salpete säure anstatt Salzsäure.

Anderweitige Ermittelung der Phosphorsäure.

In Ermangelung sowohl von Uranoxydlösung als auch von molybdänsaure Ammoniak können in Wasser unlösliche Erdsalze auch in nachstehender Wei auf Phosphorsäure geprüft werden: man zerrührt etwas von dem fraglichen pu verförmigen Körper mit etwa seinem dreifachen Gewichte mit gleichviel Wass verdünnter Schwefelsäure, nimmt dann das Gemisch mit starkem Weingeiste a filtrirt, setzt Wasser zu, darauf reines kohlensaures Natron bis zur starken alk lischen Reaction und kocht, bis aller Weingeist entwichen. Man filtrirt den Rüc stand, neutralisirt mit verdünnter Salpetersäure und prüft nun portionweise n Silberlösung und einer freies Ammoniak enthaltenden Bittersalzlösung. Bei Gegen wart von Phosphorsäure entsteht im ersten Falle ein gelber, im zweiten e reichlicher weisser Niederschlag. — Man kann auch das fragliche Salz in eine Reagircylinder mit Wasser übergiessen, erwärmen, durch tropfenweisen Zus von officineller Salpetersäure auflösen, diese Lösung mit noch mehr Wasser ve dünnen, wenn nöthig filtriren und hierauf mit einer sehr verdünnten Lösung v salpetersaurem Wismuthoxyd (wie man solche bei der Zersetzung des krystallis ten normalen salpetersauren Wismuthoxyds durch Wasser, behufs der Bereitu des officinellen Wismuthniederschlags, und Abfiltriren erhält) versetzen — I Gegenwart von Phosphorsäure entsteht ein weisser Niederschlag = BiO^3PO aus dessen Gewichte auch bei richtigem Verfahren der Gehalt an Phosphorsäu quantitativ bestimmt werden kann.

Ist die zu prüfende in Wasser unlösliche Verbindung ein Salz mit eine Schwermetalloxyd als Basis, so löst man dasselbe in Salzsäure oder, wenn die es nicht löst, in Salpetersäure, versetzt die Lösung zunächst mit Aetzammonia in Ueberschuss und dann mit Schwefelammonium, digerirt eine Zeit lang in de zugekorkten Kölbchen und filtrirt dann ab. War Phosphorsäure vorhanden, ist diese in die ammoniakalische Flüssigkeit übergegangen und diese giebt n mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung einen Niederschlag von phospho saurer Ammoniak-Magnesia, welcher in solchem Falle auf einen Filter gesamme mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst, dann in verdünnter Essigsäure gel eine Flüssigkeit giebt, worin salpetersaures Silberoxyd einen gelben Niederschl von phosphorsaurem Silberoxyd veranlasst.

10. Bor.

B = 11.

Bor.

§ 96. Das Bor oder Boron ist die Grundlage der Borsäure, dah der Name, und wurde 1807 von Davy und 1809 von Gay-Lussac u Thénard mittelst Kalium aus letzterer rein abgeschieden, indem si dabei borsaures Kali erzeugte. Die Borsäure selbst wurde 1702 v Homberg (gestorben 1715 zu Paris, wo er beim Herzog von Orlea als Leibarzt fungirte) entdeckt und 1742 von Baron, dem Vorgäng von Lavoisier in der Pariser Academie, als wesentlicher Bestandth des Boraxes, eines schon längst beim Löthen der Metalle benutzten Sa zes, nachgewiesen. In neuester Zeit haben sich besonders Wöhler u Sainte-Claire Deville mit der Darstellung von Bor im grösser Maassstabe sowohl mit Anwendung von Natrium als auch von Alumi beschäftigt und es ausser in der bereits bekannten amorphen, noch zwei andern Modificationen kennen gelehrt, nämlich als graphitisches u als diamantisches Bor. Das amorphe Bor stellt ein dunkelbrau Pulver dar, welches an der Luft erhitzt in ein Gemenge von Borsä und Stickstoffbor sich verwandelt, und in dieser Beziehung zum atmosphä schen Stickgase in der That als einzig in seiner Art dasteht. Ebe verhält es sich beim Erhitzen in Stickoxydul- und in Stickoxydgase. I

theils farblos, theils gelb und dunkler gefärbt sind, so dass sie zuweilen fast schwarz und metallisch glänzend erscheinen. Specif. = 2,68. Die Härte ist nahe der des Diamants gleich. An der rhitzt erleidet es keine Veränderung, in Sauerstoffgas erhitzt wird r oberflächlish oxydirt. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung f, und nur beim Schmelzen wirken letztere oxydirend und lösend f ein.

Borsäure.

$BoO^3 = 35.$

(Acidum boricum s. boracicum.)

97. Die **Borsäure** ist das einzige bekannte Oxyd des Bors, des- Borsäure. usammensetzung den Verhältnissen $BO^3 = 35$ entspricht. Sie findet rei in, Laguni genannten, kleinen vulkanischen Seen Ober-Italiens, Vorkommen und ders im Toskanischen, und wird daraus gewonnen. Diese rohe Bor- enthält gegen 20 % fremde Einmengungen, mehrentheils schwefel- Ammoniak-Magnesia. Ausserdem kommt sie auch in Verbindung sen im Mineralreiche vor, so mit Natron im Tinkal oder natürlichen , mit Magnesia im Boracit und Stassfurtit, mit Kalk im Datolith und lith, mit Kalk und Natron im Boronatrocalcit, welches in letzterer us Südamerika in England unter dem Namen Boraxkalk importirt ur Darstellung von Borax benutzt wird. Neuerdings ist die Bor- von C. G. **Wittstein** und **Fr. Apoiger** auch im Pflanzenreiche funden worden, nämlich im Samen von *Maasa* oder *Maesa picta,* einer n Primulaceen gehörenden Pflanze, welcher vor nicht langer Zeit byssinien unter dem Namen *Saoria* als specifisches Mittel gegen den vurm nach Europa gebracht worden.

pharmaceutischen Laboratorien stellt man die Borsäure aus dem Borax Bereitung der Borsäure. urch Zersetzung desselben mittelst einer Mineralsäure. Zu diesem Behufe an fünf Theile Borax in der dreifachen Menge heissen Wassers auf, fügt heissen Lösung sechs Theile officinelle Salpetersäure und lässt erkalten. 24 Stunden sammelt man die auskrystallisirte Säure auf ein Seihetuch von chter Leinwand, presst aus, löst von Neuem in dem vierfachen Gewichte

Chemisches Verhalten der Borsäure. Die krystallisirte Borsäure ist eine Verbindung von Borsäure mit 3 Aeq. Wasser, wovon $1/3$ Hydratwasser, $2/3$ Krystallwasser sind. Das erstere entweicht erst in der Glühhitze, wobei wasserfreie Borsäure als eine zähflüssige Masse zurückbleibt, welche beim Erkalten zu einem farblosen Glase erstarrt. Die krystallisirte Säure stellt weisse, schuppenartige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, sechsseitige Blätter dar, ist geruchlos, fast geschmacklos, wirkt weder ätzend noch giftig, ist in 3 Th. siedendem und nahe 26 Th. Wasser von 15° löslich. Die Lösung färbt Lackmustinctur weinroth, Curcumapapier braunroth. Die letztere Reaction wird durch Chlorwasserstoffsäure nicht verhindert und tritt beim Trocknen des Papiers besonders hervor. Wird es nun in sehr verdünnte Kalilauge getaucht, so geht die braunrothe Farbe in blau über. Durch Barytund durch Silbersalzlösung wird die Lösung der Borsäure, wenn sonst rein, nicht getrübt. Die Borsäure ist auch in Weingeist löslich, welcher dann angezündet grün brennt, was für die Borsäure besonders charakteristisch ist. Beim Verdunsten der Lösung der Borsäure in Wasser verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine namhafte Menge von der Säure, daher auch die frühere Benennung *Sal volatilis narcoticus*, weil man daran narkotische Eigenschaften erkannt zu haben glaubte. Aehnlich verhält es sich mit der spirituösen Lösung. Die wasserleere Säure ist sehr feuerbeständig.

Borsäuresalze. Mit den basischen Oxyden verbindet sich die Borsäure in verschiedenen Sättigungsverhältnissen. Diejenigen Salze werden gewöhnlich als normale (neutrale) bezeichnet, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Base ausmacht. Der sogenannte Borax, das bekannteste borsaure Salz, dessen Zusammensetzung mit Einschluss des Krystallwassers der Formel $NaO\,2BO^3\,10HO$ entspricht, gilt daher als saures Salz, obwohl es in der Wirklichkeit alkalisch reagirt. In Wasser sind nur diejenigen Borsäuresalze leicht und ohne Zersetzung löslich, welche ein eigentliches Alkali als Grundlage enthalten. Es ist übrigens sehr leicht, in jedwedem Borsäuresalze die Borsäure zu erkennen: man hat nur nöthig, die zerriebene Probe auf einem Platinbleche oder in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure anzurühren, darauf Weingeist hinzuzufügen und diesen anzuzünden — bei Anwesenheit von Borsäure erscheint die Flamme schön grün gefärbt, besonders am Saume und kurz vor dem Verlöschen.

Kupfersalze, besonders in Weingeist lösliche, verhalten sich, was die Färbung der Weingeistflamme anlangt, der Borsäure einigermassen ähnlich; sie sind aber anderweitig leicht zu erkennen und nöthigenfalls auch zu beseitigen. Ausserdem darf auch nicht unerwähnt gelassen werden, dass, wenn Chloralkalimetalle zunächst mit Schwefelsäure angerührt, darauf Weingeist zugefügt und derselbe entzündet wird, sich hierbei leicht Chloräthyl bilden kann, welches ebenfalls mit grüner Flamme brennt, doch ist hier die Farbe deutlich in das Blaue nüancirt.

Fluorbor. Wird 1 Theil wasserfreie Borsäure mit 2 Theilen Flussspath (Fluorcalcium) gemengt, die Mischung in eine tubulirte Retorte, worin sich bereits 12 Theile concentrirte Schwefelsäure befinden, eingetragen und das Ganze erwärmt, so entwickelt sich ein farbloses Gas von erstickendem sauren Geruche, welches **Fluorbor**, BF^3, ist. Es ist in Wasser in sehr reichlicher Menge löslich. Die concentrirteste Lösung hat ein spec. Gewicht = 1,77, raucht stark an der Luft, wirkt höchst ätzend und giebt beim Erhitzen einen Theil des Fluorbors ab, bis das spec. Gewicht auf 1,58 herabgesunken ist, worauf die Flüssigkeit unverändert sich verflüchtigt. Diese Flüssigkeit kann auch als Lösung einer besondern Doppelsäure betrachtet werden, nämlich als $3HF, BO^3$ (fluorwasserstoffsaure Borsäure). Wird die concentrirte wässerige Lösung des Fluorbors mit viel Wasser verdünnt, so scheidet sich in der That Borsäure aus und die Flüssigkeit enthält nun **Fluor-Bor-Fluorwasserstoff** = HF, BF^3, gewöhnlich **Bor-Fluorwasserstoffsäure** genannt, deren Entstehung durch nachstehende Gleichung sich veranschaulichen lässt:

$$4BF^3 + 4HO = HO, BO^3 + 3(HF, BF^3).$$

uren Fluormetalle werden durch hydratische und durch kohlensaure h bei Anwendung von Wärme nicht zersetzt (Unterschied von fluor-Fluormetallen), wohl aber beim Erwärmen mit concentrirter Schwe-ei die Reaction der Fluorwasserstoffsäure (Aetzung des Glases) und (Grünfärbung der Weingeistflamme) hervortreten.

11. Kiesel.

Si = 22,3.

iesel oder Silicium ist die Grundlage der im Mineralreiche so ich häufigen Kieselsäure, früher Kieselerde genannt, wovon der ge-tein (*Silex*) eine Art ist, daher der Name. Es wurde 1823 von Ber-dem Fluorkieselkalium mittelst Kaliums zuerst isolirt dargestellt; in ist es von Sainte Claire Deville und ebenso auch von Wöh-irt gewonnen worden, und zwar von Ersterem durch Hinüberleiten rsiliciumdämpfen beladenem Wasserstoffgase über rothglühendes Alu-etzterem durch Schmelzen von Fluorkieselnatrium mit Alumium und handlung des hierbei gebildeten Regulus aus Kieselalumium mit dar-ssenem krystallinischen Silicium mit Chlorwasserstoffsäure und Fluor-ure. Das von Berzelius gewonnene Silicium war ein amorphes s Pulver, welches, an der Luft erhitzt, sich entzündet und zu Kiesel-nnt. Die Verbrennung ist jedoch nicht vollständig, weil die entstan-iure das unverbrannte Silicium einhüllt und gegen die Einwirkung itzt. Die erzeugte Kieselsäure kann mittelst wässeriger Fluorwasser-weggenommen werden. Das nun zurückbleibende unverbrannte Si-r durch die hohe Temperatur, der es eine Zeitlang ausgesetzt gewe-Eigenschaften wesentlich modificirt. Es kann durch Erhitzen an der reinem Sauerstoffgase nicht mehr oxydirt werden. Es widersteht wie ete der Einwirkung der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und ssers, ebenso aber auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure irter alkalischer Lösungen, welche das ungeglühete Silicium unter sentwickelung so leicht als Kieselsäure aufnehmen. Es wird auf nas-r von einem Gemenge aus Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure kelung von Stickoxydgas aufgenommen. Das krystallinische Silicium natürlichen und dem Hochofengraphit sehr ähnlich, giebt zerrieben unes Pulver, ritzt Glas, besitzt ein spec. Gewicht = 2,490 und kann, lühete amorphe Silicium in einem Strome von Sauerstoffgas bis zum erhitzt werden, ohne sich irgendwie zu verändern. In einem Strome m Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Chlorsilicium, welches mit Was-rung eine durchsichtige Gallerte von Kieselsäure und Chlorwasser-– Mit Sauerstoff giebt Silicium zwei, möglicherweise auch drei Ver- Silicium.

Natürliche Kieselsäuresalze.

die Kieselsäure in Verbindung mit Basen, also im Zustande von Kieselsäuresalzen (Silicate) vor. Der Feldspath, ein wesentlicher Gemengtheil der Feldspathgesteine (Granit, Gneis, Glimmerschiefer u. s. w.), ist ein solches Salz (vgl. Kalium) und ebenso der aus dessen Zersetzung hervorgegangene Thon und die Porcellanerde. Die natürlichen kieselsauren Salze sind ebenfalls in Wasser unlöslich, von Säuren, besonders Chlorwasserstoffsäure, werden aber manche, so z. B. die Zeolithe, leicht zersetzt und hierbei die Kieselsäure gewöhnlich in Form einer Gallerte abgeschieden. Die zur Gattung Feldspath gehörenden Silicate werden auch von Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, nur sehr schwierig angegriffen und zersetzt. Bei hinreichender Reinheit des Minerals und lange Zeit fortgesetzter Einwirkung der Säure geht aber auch hier die Zersetzung vor sich. Sogar durch das kohlensäurehaltige Wasser, wovon der Boden durchdrungen ist, erleiden diese Silicate eine allmälige Zerlegung; das Wasser nimmt Alkali als kohlensaures Alkali auf, gleichzeitig aber auch Kieselsäure. Diese Eigenthümlichkeit der Kieselsäure, in Wasser gelöst zu bleiben, wenn sie durch eine ausserordentlich stark verdünnte Säure aus einem ihrer Salze abgeschieden wird, ist für die organische Welt von grosser Wichtigkeit, denn es wird hierdurch das Wasser befähigt, den Organismen, für welche die Kieselsäure ein unentbehrliches Erforderniss ist, dieselbe zuzuführen, und zwar niemals in einem in entgegengesetzter Art nachtheilig wirkenden Uebermaasse. Andererseits ist sie durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, sobald sie sich einmal in selbständiger fester Form gestaltet hat, vor allen anderen Mineralstoffen geeignet, als Verdünnungsmittel der nährenden Bodenbestandtheile zu dienen, und verhält sich in dieser Beziehung wie der atmosphärische Stickstoff dem Sauerstoff gegenüber. Unter den Pflanzen sind es besonders die Gramineen, Equisetaceen und rohrartigen Palmen, welche die Kieselsäure in grosser Menge bedürfen. Die Panzer vieler Infusorien bestehen fast ganz aus Kieselsäure. Die Federn und Haare der Thiere hinterlassen beim Verbrennen eine an Kieselsäure reiche Asche.

Unter welchen Verhältnissen die Kieselsäure löslich ist.

Kieselsaure Alkalien.

Von kieselsauren Salzen sind nur diejenigen, welche Kali und Natron oder auch beide zugleich als Basis enthalten, in Wasser löslich. Die sogenannte **Kieselfeuchtigkeit** (*Liquor Silicum*), welche als Reagens, um Phosphorsäure von Thonerde zu trennen, benutzt wird, ist zweidrittel-kieselsaures Kali, d. h. kieselsaures Kali, in welchem der Sauerstoff der Säure das Doppelte vom Sauerstoff der Basis beträgt, folglich = $3KO\,2SiO^3$. Es ist nicht krystallisirbar, wohl aber das entsprechende **kieselsaure Natron**, welches in neuerer Zeit unter dem Namen *Natrum silicicum crystallisatum* als Arzneimittel in Anwendung gekommen ist und auf die Weise dargestellt wird, dass man in einem Silbertiegel 4 Th. Natronhydrat schmilzt und darauf allmälig 3 Th. höchst fein zertheilte Kieselsäure (es kann sehr fein gepulverter reiner Quarz sein) einträgt. Man lässt erkalten, nimmt dann die aufgequollene weisse Masse mit Wasser auf, filtrirt, dampft ab und stellt die concentrirte Lösung zum Krystallisiren bei Seite. Bei Anwendung von amorpher Kieselsäure (z. B. aus aufgelöstem Wasserglase durch Salzsäure gefällte Kieselsäure, bei der Bereitung von Kieselfluorwasserstoffsäure als Nebenproduct gewonnene Kieselsäure, mit Salzsäure ausgekochter Kieselsinter oder Kieselguhr) kann man auch auf nassem Wege, d. h. mit Anwendung von Aetznatronlauge (17 Natronlauge von 1,34 spec. Gew. auf 3 Kieselsäure) operiren. Das kieselsaure Natron ($3NaO\,2SiO^3$) krystallisirt bald mit 18, bald mit 27 Aeq. Wasser. Es muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls es durch Aufnahme von Kohlensäure zersetzt wird. — Das in neuerer Zeit in so vielfacher Beziehung so wichtig gewordene sogenannte **Wasserglas**, welches N. Fuchs bereits 1818 bereiten lehrte, ist eine kieselsäurereichere Verbindung, welche durch Zusammenschmelzen von Quarzpulver und kohlensaurem Kali (Kaliwasserglas) oder kohlensaurem Natron (Natronwasserglas) gewonnen wird, und deren Zusammensetzung sehr nahe den Verhältnissen $2KO\,5SiO^3$ und $2NaO\,5SiO^3$ entspricht. Auch dann, wenn das Verhältniss der Kieselsäure noch mehr vergrössert wird, ist das gewonnene Glas unfähig, der zersetzenden Einwirkung des Wassers zu widerstehen. Dies kann nur durch Mitanwendung einer anderweiten Base (bei gewöhnlichem Glase Kalk, bei Krystallglas Bleioxyd) erreicht werden. Nachstehende Formeln drücken annähernd die qualitative und quantitative Zusammensetzung der üblichen Glassorten aus:

Die verschiedenen Glassorten.

Kaliglas:	$KO, CaO + 3$ bis $4 SiO^3$.
Natronglas:	$NaO, CaO + 3$ bis $4 SiO^3$.
Weisses Glas:	$\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\}O, CaO\ 4 SiO^3$.
Spiegelglas:	$\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\}O, CaO\ 3 SiO^3$.
Krystallglas:	$\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\}O, PbO\ 3 SiO^3$.
Grünes Glas:	$\left.\begin{matrix}K\\N\end{matrix}\right\}O, \left.\begin{matrix}Ca\\Fe\end{matrix}\right\}O, 4 SiO^3$.

Kieselsäurelösung.

Leitet man durch eine verdünnte Lösung von Wasserglas einen Strom Kohlensäuregases, so entsteht kohlensaures Kali, die Kieselsäure wird abgeschieden und das Ganze hierdurch zu einer steifen Kieselsäuregallerte, welche durch successives Auswaschen mit destillirtem, salzsäurehaltigem und abermals destillirtem Wasser ziemlich rein erhalten werden kann. Wird diese gereinigte gelatinöse Kieselsäure in verschlossenen Gefässen längere Zeit in einem Wasserbade erwärmt, so wird sie zu einer klaren Kieselsäurelösung verflüssigt, welche $2\frac{1}{2}$ % und wohl auch darüber Kieselsäure gelöst enthält. Die Flüssigkeit erscheint allerdings opalisirend, setzt aber doch auch nach der längsten Zeit nichts ab. In warmer Luft trocknet die Kieselgallerte allmälig vollständig zu einem äusserst feinen weissen Pulver aus, welches aber nun nicht im mindesten mehr vom Wasser gelöst wird, ebenso auch nicht von Säuren, Fluorwasserstoffsäure ausgenommen; von wässerigen Kali- und Natronlösungen wird sie dagegen leicht aufgenommen. Durch letzteres Verhalten ist die amorphe Kieselsäure wesentlich von der krystallinischen unterschieden, welche von wässeriger Kali- und Natronlauge nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird. Die krystallinische Kieselsäure kommt krystallisirt (Bergkrystall, Quarz, Amethyst) und auch dicht (Calcedon, Carneol, Chrysopras, Hornstein, Feuerstein) vor, zeichnet sich in beiden Formen durch die geringe Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten aus, und besitzt ein spec. Gewicht nicht unter 2,6. Die amorphe Kieselsäure kommt ebenfalls natürlich vor. Der Opal, der sogenannte Kieselsinter oder Kieselguhr, die unter dem Namen Infusorienerde bekannten kieseligen Ueberreste von Panzerinfusorien, welche in manchen Gegenden massenhaft angehäuft sich vorfinden, bestehen daraus. Das spec. Gewicht übersteigt niemals 2,3.

Krystallinische und amorphe Kieselsäure.

Das oben erwähnte **Chlorsilicium** ist der Kieselsäure entsprechend zusammengesetzt, also Siliciumchlorid = $SiCl^3$. Es kann auch gewonnen werden durch Erhitzen eines innigen Gemenges von auf nassem Wege durch Zersetzung von Wasserglas gewonnener Kieselsäure und höchst fein zertheilter Kohle (gebranntem Russ) in einem Strome trockenen Chlorgases. Es ist eine sehr bewegliche wasserhelle Flüssigkeit, welche schon bei + 59° siedet und ein spec. Gewicht = 1,523 besitzt. Sie raucht an der Luft, zerlegt sich mit Wasser in gelatinöse Kieselsäure und Chlorwasserstoff, und liefert bei Einwirkung von Ammoniak Chlorammonium und Stickstoffsilicium, welches mit kohlensaurem Kali geschmolzen kieselsaures und cyansaures Kali giebt. Ausserdem ist noch eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit einer chlorärmeren Chlorsiliciumverbindung bekannt, Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff = $Si^2Cl^3\,2HCl$, welche entsteht, wenn ungeglühetes amorphes Silicium noch nicht bis zum sichtbaren Glühen in einem Strome von getrocknetem Chlorwasserstoffgase erhitzt wird, wobei gleichzeitig freier Wasserstoff auftritt. Die Verbindung ist eine farblose, sehr bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,5 spec. Gew., siedet bei 42° und liefert einen leicht entzündlichen Dampf, welcher, mit Sauerstoffgas gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet, mit grosser Heftigkeit explodirt unter Bildung von Kieselsäure, Siliciumchlorid und Ausscheidung von Chlorwasserstoff. Mit Wasser zusammengebracht entsteht augenblicklich unter wechselseitiger Zerlegung Chlorwasserstoff und Siliciumoxyd = Si^2O^3, welches in Gestalt eines amorphen, voluminösen, schneeweissen Hydrats auftritt. Dieses Siliciumoxyd ist gleichzeitig mit noch mehreren andern nicht minder merkwürdigen Siliciumverbindungen, darunter ein selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas, von **Wöhler** entdeckt worden.

Silicium und Chlor.

12. Wasserstoff.

H = 1.

Vom Wasserstoff, *Hydrogenium*, ist im ersten Theile § 45 u. f. das in allgemeiner Beziehung Wissenswürdigste ausführlich mitgetheilt.

13. Kohlenstoff.

C = 6.

(*Carbonium*).

Kohle.

§ 100. Man bezeichnet mit dem Namen Kohle im Allgemeinen den schwarzen Körper, welchen organische Substanzen beim Erhitzen bei Ausschluss der Luft zurücklassen. Dass aber dieser Körper im Wesentlichen von einem nicht weiter zerlegbaren Elemente ausgemacht werde, dessen auszeichnende Eigenthümlichkeit darin bestehe, in Verbindung mit Sauerstoff die Luft, welche man bis dahin fixe Luft oder auch Luftsäure genannt hatte, zu liefern, wurde zuerst 1774 von Lavoisier auf dem Wege des Experimentes unzweifelhaft nachgewiesen und von ihm für diesen Körper der vom lateinischen Worte *Carbo*, Kohle, abgeleitete Name Carbone, von Hermbstädt durch Kohlenstoff wiedergegeben, im chemischen Systeme aufgenommen.

Vorkommen des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff ist ein nie fehlender Bestandtheil alles Organischen, auch gehört derselbe zu den wenigen Grundstoffen, welche in der Natur auch frei, d. h. ausser Verbindung mit anderen Körpern, angetroffen werden, und zwar in zwei von einander durchaus abweichenden Formen, nämlich farblos, durchsichtig und in Formen des regulären Systems krystallisirt (Diamant), und schwarz, undurchsichtig und in rhomboëdrischen Tafeln krystallisirt (Graphit). Die sogenannte Steinkohle ist nicht reine Kohle, sondern ein mehr oder weniger vorgeschrittenes Entmischungsproduct einer durch plutonische und vulkanische Umwälzungen untergegangenen urweltlichen Vegetation, und enthält Kohlenstoff allerdings als vorwaltenden Bestandtheil, aber ausserdem noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und mancherlei mineralische Theile. Die Holzkohle ist fast reiner Kohlenstoff, und wird, wie bekannt, in grosser Menge künstlich bereitet behufs der Verwendung als Feuerungsmaterial, desoxydirendes und reinigendes Mittel und zur Fabrikation des Schiesspulvers. Die Wirksamkeit der Holzkohle in beiden letzteren Fällen wird ganz besonders durch ihre ausserordentliche Porosität und grosse Lockerheit bedingt. Die Steinkohlenkohle (Coaks) und Torfkohle dient nur als Feuermaterial und im Hochofenprocess mittelbar auch als desoxydirendes Mittel.

Wesentliches Kennzeichen des Kohlenstoffs,

Das auszeichnendste Kennzeichen des Kohlenstoffes ist, wie schon erwähnt, die Production von Kohlensäure beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Körper in Sauerstoffgas oder sauerstoffgashaltiger Luft. Bei der Verbrennung in offener Luft kann die Production von Kohlensäure nicht wohl unmittelbar wahrgenommen, noch weniger der Quantität nach bestimmt werden. Beides geschieht aber leicht, wenn die Verbrennung innerhalb eines begrenzten Raumes mittelst gebundenen Sauerstoffs bewerkstelligt wird und die Verbrennungsproducte gesammelt werden. Zu diesem Behufe wird eine bestimmte Menge (etwa 0,5 Grmm.) von der organi-

...duren zu Metall reducirt wird,
...ie Kohlensäure entweicht gas-
... durch das offene Ende des
...s, welches in passender Weise
...ner Vorrichtung verbunden ist,
... entweder das Kohlensäuregas,
... der näheren Prüfung seiner
...hümlichkeiten als solches, gesammelt (Fig. 75) oder mittelst einer dasselbe



behufs der Nachweisung des Kohlenstoffs und

Fig. 75.



...birenden alkalischen Flüssigkeit (Kalk- oder Barytwasser) fixirt (Fig. 76) und ... die eintretende Trübung unmittelbar wahr...ar gemacht werden kann. Die Kohlen... (CO^2) enthält in 22 Gewichtstheilen 6 Ge...theile Kohlenstoff, folglich $\frac{22}{6} = 3{,}667$, d. ...wede Quantität Kohlensäure durch 3,667 ...t, giebt als Quotient die entsprechende ... Kohlenstoff.

Fig. 76.



...ie kohlenstoffhaltigen organischen Sub...n enthalten mit sehr wenigen Ausnahmen ...zeitig auch Wasserstoff; in solchem Falle ... die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs zugleich mit der des Wasser... ausgeführt, und zwar folgendermaassen:

des Wasserstoffs.

...ie Verbrennungsröhre (Fig. 77), 18 ... Zoll lang, 4 bis 5 Linien weit und ...e dick im Glase*), wird wohl ge...t und getrocknet, darauf bis *a* mit

Fig. 77.



hlen zum grösseren Theil hinweg, kneipt die feine Spitze der Ver- mit einer Kornzange ab und saugt durch das freie Ende des Kali- in man zuvor einen durchbohrten Pfropfen angesetzt hat, sehr lang- um mit dieser alle in der Verbrennungsröhre zurückgebliebene Koh- Kaliapparat überzuführen. Endlich nimmt man das Ganze ausein- gt den Kalibehälter und die Chlorcalciumröhre von Neuem genau. nahme beider ergiebt die Mengen der durch die Verbrennung ent- lensäure und des Wassers, aus welchen leicht die entsprechenden nstoff und Wasserstoff sich berechnen lassen.

Verbrennung organischer Substanzen behufs der Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs.

inige organische Substanzen, welche durch Kupferoxyd nur schwie- verbrannt werden können, theils weil sie sich mit letzterem nicht ig vermengen lassen, theils weil sie beim Erhitzen viel Kohle ab- ann nicht mit einer zur Verbrennung genügenden Menge von Kupfer- rung sich befindet. Solche schwer verbrennliche Stoffe verbrennt h mittelst geschmolzenen und wieder fein gepulverten chromsauren CrO^3), welches bei gleichem Volum viel mehr Sauerstoff enthält, oxyd, ausserdem schmilzt und in starker Glühhitze Sauerstoffgas durch alle etwa abgeschiedene Kohle völlig ver- gleichen Zweck kann man übrigens mit Umgehung en Bleioxyds, dessen Gebrauch Uebelstände an- schliesst, auch mittelst Kupferoxyds erreichen, ichzeitig Sauerstoffgas anwendet, welches man behälter durch die an beiden Enden offene Ver- strömen lässt, in der sich die Mischung aus der bstanz und dem Kupferoxyd und das freie Kupfer- In die Verbrennungsröhre bringt man zuerst ropfen von durchgeglühtem Asbest ein, schüttet rst reines Kupferoxyd und verfährt damit weiter, gehenden angegeben. Man legt die Röhre hier- rbrennungsofen und verbindet das vordere Ende, darstellt, zunächst mit einer gewogenen Chlor- , dann mit einem gewogenen Kaliapparat *d*. Das durch welches das Sauerstoffgas einströmen soll, mittelst der engen Röhre *a* mit einem Kugel- er concentrirte Schwefelsäure enthält, und dieser Gasbehälter in Verbindung. Die Schwefelsäure ocknung des aus letzterem ausströmenden Sauer-

Fig. 81.



Alles in der angegebenen Weise zusammengesetzt man, wie oben angegeben, den Verschluss des et, wenn derselbe als gut sich erwiesen, behut- des Gasbehälters, so dass das Sauerstoffgas nur Blase für Blase aus demselben durch die Schwe- strömt, und beginnt dann, die Verbrennungsröhre ühenden Kohlen zu umgeben, und zwar ganz in riebenen Weise. So wie die Verbrennungsröhre ch glüht, hört auch das Durchströmen von Gas iapparat auf, weil alles noch weiter zutretende nun von dem reducirten Kupfer aufgenommen von Neuem in Kupferoxyd sich umwandelt. So deroxydation vollendet ist, beginnt das Durch- Gas von Neuem, und der Versuch ist vollendet. Kohlen hinweg, öffnet die Verbindung zwischen äureapparat und der engen Röhre *a*, verschliesst behälter und lässt erkalten. Nachdem dies ge- t man die einzelnen Theile auseinander und wiegt mröhre und den Kalibehälter. Das regenerirte dem Verbrennungsrohre kann zu neuen Versu- gewandt werden.

Pharmaceutische Zubereitungen. Man in pharmakologischer Beziehung je nach

dem Ursprunge mineralische und organische Kohle, und von dieser letzteren zunächst wieder vegetabilische und animalische.

Vorkommen des Graphits und

Die mineralische Kohle oder Graphit, *Graphites*, auch Wasserblei, *Plumbago*, genannt, findet sich im Mineralreiche vor in abgerundeten Massen und Afterkrystallen in Gängen des Urgebirges und Uebergangsgebirges, besonders im Granit, Gneis und Urkalk. Diese Massen, welche sehr weich und abfärbend sind, bestehen aus äusserst zarten Plättchen und lassen sich zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlen. Bisweilen tritt der Graphit aber auch in grösseren Platten auf, welche sechsseitige Tafeln sind. In solcher Form findet sich Graphit zuweilen auch in Hochöfen vor. Der natürliche Graphit ist übrigens niemals vollkommen rein, sondern mehrentheils mehr oder weniger durch andere mineralische Substanzen verunreinigt, Eisenoxyd z. B. fehlt nie, daher man auch früher den Graphit für Kohlenstoffeisen (Eisencarburet) hielt. Sehr reiner Graphit, welcher auch die nöthige Härte besitzt, um Zeichnenstifte daraus schneiden zu können, ist der englische, in Cumberland bei Borrowdale vorkommend; doch enthält auch dieser zuweilen gegen 13—15 % fremde Gemengtheile (Talk- und Thonerde, Kieselsäure, Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd), welche demselben, nachdem er vorher fein gepulvert worden, durch successive Behandlung mit heisser Salzsäure, Wasser, Kalilauge und abermals Wasser entzogen werden können.

Reinigung desselben.

Reiner Graphit.

Reiner Graphit besitzt ein spec. Gewicht = 1,8 bis 2,09 (Diamant = 3,5) und leitet die Elektrizität (Diamant ist ein Nichtleiter), wird weder durch alkalische Flüssigkeiten, noch durch Mineralsäuren, noch durch Chlor irgendwie angegriffen. Der durch Salzsäure und Kalilauge gereinigte Graphit führt in den Pharmakopöen den Namen *Graphites depuratus*. Derselbe ist innerlich und äusserlich gegen Flechten und verwandte Uebel empfohlen worden; bei seiner gänzlichen Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln und seinem gänzlichen Mangel an dem die organische Kohle auszeichnenden absorbirenden Vermögen dürfte jedoch seine Wirksamkeit sehr problematisch und solcher Graphit überhaupt wohl nur als ein Mittel, fettigen Körpern ähnlich, den Zutritt der Luft zu den krankhaften Theilen abzuschliessen, wirksam sein.

Es kommt übrigens auch verfälschter, theilweis aus Schwefelblei und Schwefelantimon bestehender Graphit im Handel vor, welcher leicht an seinem Verhalten vor dem Löthrohre und gegen Salzsäure erkannt werden kann.

Reiner Graphit giebt beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre weder Geruch noch Dampf von sich, und auf der Kohle bildet sich nicht der geringste Beschlag, auch ist er sehr schwer verbrennlich.

Reine Salzsäure, mit reinem Graphit bis zum Sieden erhitzt, nimmt nichts daraus auf, was leicht daran zu erkennen, dass die nachträglich mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit nach dem Abfiltriren ebenso farblos ist, wie zuvor, und das Filtrat weder vor noch nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoff irgendwie gefärbt oder gefällt wird.

Vegetabilische Kohle.

Vegetabilische Kohle, *Carbo vegetabilis*, nennt man gewöhnlich die, durch Verkohlen des von dikotyledonischen Bäumen abstammenden Holzes, gewonnene Kohle. Zum arzneilichen Gebrauche wird die Kohle leichter Holzarten, welche an Substanzen arm sind, die vor der Verkohlung eine Schmelzung erleiden (Harze, Stärke, Gerbestoff), wie z. B. Linden- und Buchenholz, benutzt. Diese Kohle ist fast reiner Kohlenstoff mit einem nur geringen Gehalt an Aschenbestandtheilen, welche auch durch

Auskochen mit Wasser zum grössten Theil entfernt werden können. Die ausgekochte Kohle wird in einem bedeckten unglasirten irdenen Topfe allmälig bis zum beginnenden Glühen des Topfes erhitzt, darauf erkalten gelassen und auf geeignete Weise in feines Pulver verwandelt. Sie führt nun den Namen *Carbo praeparatus*. — Die Holzkohle ist ein sehr schlechter Leiter für Wärme und Elektricität, viel leichter verbrennlich als Graphit, und besitzt auch in Folge ihrer ausserordentlichen porösen Oberfläche eine Eigenschaft, die diesem gänzlich abgeht, und worauf sich ganz besonders ihre arzneiliche und technische Anwendung gründet, nämlich die Eigenschaft, aus lufterfüllten Räumen Gasarten, Dämpfe und miasmatische Ausflüsse in sich zu condensiren, ebenso aus mit farbigen, fauligen und riechenden Stoffen beladenen Flüssigkeiten diese Stoffe in sich aufzunehmen und aus der Flüssigkeit zu entfernen, endlich die Fähigkeit, die Fäulniss organischer Körper zu verhindern und aufzuhalten, wo sie bereits eingetreten ist. Nicht poröse, obwohl äusserst fein zertheilte Kohle, z. B. Russkohle, und ebenso grossporige glänzende Kohle, wie man sie durch Verkohlung schmelzbarer organischer Substanzen, z. B. Zucker, Stärkemehl, erhält, besitzt diese Eigenschaft nicht.

Thierkohle, *Carbo animalis*, nennt man den schwarzen kohligen Körper, welcher beim Erhitzen nicht flüchtiger thierischer Materien bei Ausschluss der Luft zurückbleibt. Sie unterscheidet sich von der vegetabilischen Kohle zunächst durch einen bedeutenden Gehalt an Stickstoff, welcher um so grösser ist, je kürzere Zeit die Erhitzung gedauert hat. Wegen des grösseren Reichthums der thierischen Körpertheile an mineralischen Substanzen ist auch die Thierkohle reicher daran als die Pflanzenkohle, und zwar in verschiedenem Grade je nach der Art der zur Verkohlung benutzten Theile. Am reichsten daran ist die Knochenkohle, deren Gehalt an verbrennlichen Theilen kaum 5 % beträgt. Durch successive Behandlung mit Wasser, Salzsäure und wieder Wasser lassen sich diese anorganischen Gemengtheile entfernen. Die Thierkohle, welche aus nicht schmelzbaren thierischen Materien gewonnen worden, besitzt ein sehr bedeutendes Absorptionsvermögen für aufgelöste Stoffe, sie übertrifft in dieser Beziehung die Pflanzenkohle um Vieles; daher auch die grossartige Anwendung der Knochenkohle in der Zuckerfabrication. Auch in den pharmaceutischen Laboratorien wird die Thierkohle in manchen Fällen als Entfärbungsmittel benutzt; sie muss jedoch, um solchen Zwecken ohne anderweitigen Nachtheil zu entsprechen, einer successiven Behandlung mit Wasser, stark verdünnter Salzsäure und abermals Wasser unterworfen werden. Durch Wasser werden die darin löslichen salzigen Einmengungen, durch verdünnte Salzsäure der kohlensaure Kalk und das Schwefelcalcium, und durch abermalige Behandlung mit Wasser die zurückgebliebene Salzsäure entfernt. Bei Anwendung der Thierkohle, besonders der phosphorsauren Kalk haltigen, als entfärbendes Mittel darf übrigens nicht ausser Acht gelassen werden, dass das absorbirende Vermögen derselben sehr häufig auch auf Substanzen sich erstreckt, deren Entfernung nicht beabsichtigt wird, so z. B. auf organische Basen, daher auch bei gerichtlich chemischer Aufsuchung dieser letzteren solche Thierkohle zur Entfärbung nicht benutzt werden darf. — Eine sehr reine und als Entfärbungsmittel sehr wirksame Thierkohle (*Carbo animalis purus Ph. suecicae*) wird gewonnen, wenn 5 Th. frisches Ochsenblut und 1 Th. gereinigtes

Thierkohle.

Knochenkohle.

kohlensaures Kali in einem eisernen Kessel bis zur Trockene abgedampft, der trockene Rückstand sodann in einem eisernen Topfe, welchen man mit einem Deckel verschliesst, in dessen Mitte eine kleine Oeffnung sich befindet, allmälig bis zum starken Rothglühen erhitzt und dabei so lange erhalten werden, bis weder Rauch noch Flamme an der kleinen Oeffnung des Deckels bemerkbar sind. Die Fugen zwischen Topf und Deckel werden mit Lehm verschmiert. Die rückständige kohlige Masse wird, sobald sie erkaltet ist, herausgenommen, fein zerrieben, darauf zuerst mit wiederholt erneuerten Wassermengen auf das Sorgfältigste ausgewaschen, dann dieselbe Behandlung mit verdünnter roher Salzsäure wiederholt und endlich abermals mit Wasser behandelt, bis das abfliessende Filtrat Silberlösung ungetrübt lässt.

Thierkohle als Arzneimittel.

Die Thierkohle wird zuweilen auch als Arzneimittel angewandt, und zwar meistens im rohen Zustande, wie sie unmittelbar aus der Verkohlung gemengter Körpertheile hervorgeht. Mehrere ehemals übliche und in neuerer Zeit wieder aufgetauchte Mittel, so z. B. die gebrannten Kukuke (*Cucculi usti*), gebrannte Maulwürfe (*Talpae ustae*), gebrannte Schwalben (*Hirundines ustae*), die Kalbfleisch- und Elsterkohle (*Carbo Carnis vitulini* und *Carbo Picae*) bestehen aus derartiger Kohle, deren arzneilicher Wirksamkeit eine sehr complexe Ursache zum Grunde liegt, und welche auch je nach der Art der Gewinnungsweise und der Aufbewahrung nicht unbedeutende Schwankungen erleiden dürfte. Am wirksamsten dürfte die Fleischkohle, welche gewiss auch die übrigen Arten vollständig ersetzen kann, sein, wenn sie aus vorher möglichst ausgetrocknetem Material bei nicht allzuhoher Temperatur und nicht allzu lange fortgesetzter Erhitzung bereitet, dann schnell pulverisirt worden ist und darauf in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Eine besondere Art von Kohle, welche ehemals häufiger als gegenwärtig als Arzneimittel benutzt wurde, ist endlich noch die Schwammkohle (*Carbo Spongiae*), das Verkohlungsproduct des Meerschwammes. Diese Kohle ist besonders reich an kohlensaurem Kalk und Kieselsäure und enthält auch, wenn zweckmässig bereitet, Iod im Zustande von Iodnatrium. Diesem besonders wird die specifische Wirksamkeit der Schwammkohle gegen den Kropf zugeschrieben. — Das Iod ist aus dem Meerwasser, dem Medium worin der Schwamm vegetirt, in den Organismus übergegangen und ein integrirender Bestandtheil des letzteren geworden, so dass es nur nach Zerstörung der Organisation durch Wasser daraus ausgezogen werden kann. Wird die Desorganisation bis zur vollständigen Verkohlung gesteigert, so entweicht fast alles Iod. Es ist daher die Form von Kohle, in welcher der Meerschwamm gewöhnlich gereicht wird, gewiss die unzweckmässigste, wenn man von der Ansicht ausgeht dass Iod die specifische Wirksamkeit des Mittels bedingt. Am zweckmässigsten von diesem Gesichtspunkt ausgehend, ist es, den Schwamm nur bis zur starken Bräunung zu rösten, was sich sehr gut in einer Kaffeetrommel bei mässigem flammendem Feuer ausführen lässt, nachdem man den Schwamm vorher in kleine Stücke zerschnitten und scharf ausgetrocknet hat. In dem völlig verkohlten Schwamm sind übrigens Substanzen enthalten, welche in dem bloss gerösteten Schwamme fehlen, nämlich Schwefelcalcium und Rhodannatrium, ersteres macht durch die Schwefelwasserstoffentwickelung, welche es veranlasst, den Gebrauch der Schwammkohle sehr widerlich.

Carbo Spongiae.

Chemische Verhältnisse des Kohlenstoffs.

§ 102. Der Kohlenstoff ist ausschliesslich ein säuerungsfähiges Radical, so besonders dem Sauerstoff und dem Schwefel gegenüber. Dessen Aequivalent ist jedoch durch eine verschiedene Zahl ausdrückbar, je nach dem allotropischen Zustande, unter welchem er in eine Verbindung eingeht. Der in der Kohlensäure $= CO^2$ und dem Kohlenoxyd $= CO$, den beiden einzigen unmittelbar durch feuriges Verbrennen des Kohlenstoffs in Sauerstoffgas darstellbaren Sauerstoffverbindungen desselben, enthaltene Kohlenstoff hat das Zeichen C, besser vielleicht αC, und den Werth = 6. In der Oxalsäure, worin auf 24 Gewichtstheile Sauerstoff (= 3 Aequiv

stoff, in einem Uebermaasse von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt
lensäuregas = CO^2, dessen Volum dem des verzehrten Sauer-
h ist; lässt man umgekehrt Sauerstoffgas über ein Uebermaass
heftigen Glühen erhitzter Kohle strömen, so entsteht Kohlen-
CO, dessen Volum doppelt so gross ist, als das des dabei
Sauerstoffgases. Kohlensäure und Kohlenoxyd sind, wie
nt, die einzigen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen, welche auf
angegebenen Wege unmittelbar aus ihren Bestandtheilen sich
sen. Andere, sofern sie nicht auch Naturproducte sind, treten
lucte chemischer Entmischungsprocesse auf.

Sauerstoff-Kohlenstoffverbindungen.

ören dahin die Oxal- oder Kleesäure = C^2O^3 (vgl. § 202),
ure (ein Entmischungsproduct der Harnsäure) = C^3O^4, Mel-
Honigsteinsäure (ausschliesslich im Mineralreiche als Be
es Honigsteins = $Al^2O^3\ 3\overline{Ml} + 15\,HO$) = C^4O^3, Krokon-
$^5O^4$, und die Rhodizinsäure, welche beide als Nebenpro-
er Darstellung des Kaliums auftreten, und zwar als Producte
ung von Wasser auf das als Nebenproduct entstandene Koh-
r Carboxyl-Kalium.

esen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen sind aber nur die
und die Kleesäure von besonderem pharmaceutischem Inter-
der letzteren wird später bei den organischen Säuren, von
cht wohl trennbar ist, die Rede sein.

Kohlensäure.

$CO^2 = 22$.

(Acidum carbonicum.)

Vorkommen der Kohlensäure.

Die Kohlensäure, ehemals Luftsäure *(Acidum aëreum)*
uft *(aër fixus)* genannt, ist die sauerstoffreichste Oxydations-
ohlenstoffs und entsteht sowohl beim feurigen Verbrennen des
in allen allotropischen Formen, und kohlenstoffhaltiger Kör-
n Uebermaasse von Sauerstoff, sowohl freiem als gebundenem,
len Entmischungsprocessen organischer Körper bei und ohne

und kohlensaure Magnesia (Magnesit), der Einwirkung einer verdü stärkeren Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) aussetzt.

Die Kohlensäure spielt im Haushalt der Natur eine wichtige Rolle.

Die Kohlensäure spielt im Haushalt der Natur, sowohl der anorganisch der organischen, eine sehr wichtige Rolle. Sie verleiht dem Wasser die keit, die festesten Gesteine zu zersetzen und deren Bestandtheile aus den der Erde zu Tage zu fördern, so besonders den Kalk, das Eisen, die Alk sie ist das wesentliche Material, woraus die Pflanze und durch diese die den zum Aufbau ihres Organismus nothwendigen Kohlenstoff entnehmen (S. 16). Der Kohlenstoff der unsere Steinkohlen- und Braunkohlenlager bild Ueberreste einer urweltlichen riesigen Vegetation war ursprünglich in For Kohlensäuregas in der Atmosphäre enthalten.

Apparate zur Entwickelung von Kohlensäure.



Fig. 82.

Bedarf man zu irgend einem Zwecke längere Zeit gleichmässig anhaltenden St Kohlensäuregases, so kann man zu diesem Z verschieden gestaltete Apparate und versch Materialien benutzen. Der erstere der neb hend dargestellten Apparate (Fig. 82) wi kohlensaurem Kalk und Schwefelsäure bes Man schüttet in die Flasche A gepulverte mor oder Kreide und darüber so viel Was erforderlich, um einen Brei zu bilden, pass den Pfropfen mit dem Trichterrohre a un Gasableitungsrohr b luftdicht auf und lässt ersteres concentrirte Schwefelsäure langs einem dünnen Strahle einfliessen. — Der Apparat (Fig. 83) wird mit Kreide- oder Marmorstücken und roher Sa beschickt. Der Kolben enthält Kreide- oder Marmorstücken von der einer Nuss und darüber bis zu $^1/_3$ seines Raums und so viel Wasser, dass

Fig. 83.



etwas darüber steht. Mittelst des aus zwei, durch ein Stück Kautschuckr einander verbundenen, Hälften bestehenden dreischenkeligen Rohrs ist der zunächst mit einer kleinen Waschflasche und darauf mit dem Gefässe ver worin das Kohlensäuregas eingeleitet werden soll. Bei der Benutzung wir die in eine feine Spitze ausgezogene und bis in die Flüssigkeit tauchend terröhre rohe Salzsäure absatzweise langsam einfliessen gelassen.

ller kohlensaure Kalk aufgezehrt, so kann der Inhalt des Kolben auf Chlorcal- werden. Zu diesem Behufe wird der Apparat aus einander genommen, dann lich bis zur alkalischen Reaction in den Kolben eingetragen, hierauf der Ge- n einen eisernen Kessel ausgegossen, eingetrocknet, der trockene Rückstand in n Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt und darauf ausgegossen. Die erkaltete it destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat, welches nun eine n reinem Chlorcalcium ist, ird abermals zur unstet.

Fig. 84.



Gewinnung von Kohlensäure.

: man sich im Besitze von weichem Magne- ie kohlensaure Magnesia), so kann man mit uemlichkeit des dritten Apparates (Fig. 84) n. In den Bleikorb wird Magnesit in nuss- cken gelegt und der Cylinder mit Schwefel- he mit 4—5 Theilen Wasser verdünnt ist, ollgegossen.

inen und zu chemischen Versuchen kann ohlensäuregas durch Erkitzen von doppelt- n Natron (Fig. 85) in ähnlicher Weise, wie offgas aus Quecksilberoxyd darstellt (vergl. vickeln. 100 Grane dieses Salzes liefern rane oder 48 C.-Zoll Kohlensäuregas und 10 Grane Wasser, welches in der kleinen verdichtet. Als Rückstand bleibt wasser- h-kohlensaures Salz zurück.

Fig. 85.



Eigenschaften der Kohlensäure.

. Die Kohlensäure ist unter den gewöhnlichen Verhältnissen se Luft von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack, nal schwerer als die Luft; 100 preuss. C.-Zoll wiegen $58^1/_8$ ne, 1000 C.-Centim. wiegen bei 0^0 und 760^{mm} Barometer- 7 Gramme. Das Kohlensäuregas ist, wenn vollkommen luftfrei, lische Flüssigkeiten (Aetzkalilauge) vollständig absorbirbar, Erhitzung für sich allein nicht zersetzt, durch Hinüberleiten nde Kohlen zu Kohlenoxyd, über erhitztes Kalium zu Kohle ter gleichzeitiger Bildung von kohlensaurem Kali. Es ist nicht zu $1—1^1/_2$ % der atmosphärischen Luft beigemengt, macht es ig, für die Dauer den Athmungsprocess zu unterhalten; 7—8 % gänzlich unathembar; lebende und brennende Körper ersticken Luft. Man darf sich daher auch nur mit grosser Vorsicht in me begeben, worin ein Uebermaass von Kohlensäuregas sich kann, so z. B. in Brunnen, deren Wasser aus grosser Tiefe t, in Souterrains, welche lange Zeit ausser Verbindung mit der

Die Kohlensäure ist unathembar.

atmosphärischen Luft gewesen, oder worin gährende Flüssigkeiten (Bier, Wein) aufgehäuft sich finden, oder endlich Kohlensäuregasquellen ausmünden, wie z. B. in gewissen vulkanischen Grotten.

Kohlensäure und Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur und unter einfachem Luftdrucke absorbiren 100 Volume luftfreies Wasser 106 Volume Kohlensäuregas, 1000 Gewichtstheile daher 2 Gewichtstheile. Unter siebenfachem Luftdrucke nimmt das Wasser fünfmal mehr davon auf; 100 Volume Wasser nehmen folglich 530 Volume Kohlensäuregas von gewöhnlicher Dichte auf, oder, was dasselbe ist, es besitzt unter solchem Drucke das in das Wasser eingepresste Gas eine 5fach grössere Dichtigkeit. So wie aber der Druck nachlässt, dehnt sich auch das zusammengepresste Gas aus und entweicht blasenförmig aus dem Wasser, bis das Zurückbleibende die dem äussern Drucke angemessene Dichtigkeit erlangt hat. Bleibt aber das Wasser noch länger mit der äussern Luft in Berührung, so tritt in Folge der den Luftarten eigenthümlichen Diffusibilität eine Ausgleichung zwischen der äussern Luft und dem in dem Wasser zurückgebliebenen Kohlensäuregas ein. Das Wasser nimmt etwas Luft auf und der allergrösste Theil des Kohlensäuregases entweicht in die Atmosphäre. Das mit Kohlensäuregas unter höherem Drucke imprägnirte Wasser wird *Aqua carbonica acidula* genannt; es besitzt einen erfrischenden, säuerlichen, eigenthümlich prickelnden Geschmak und moussirt, wenn es aus einem Glase in das andere gegossen wird; es wird durch Lackmustinctur weinroth gefärbt, bringt in Kalkwasser eine weisse Trübung hervor, welche durch mehr von demselben Wasser wieder verschwindet.

Vase aërofuge.

Unter dem Namen *Vase aërofuge* kommen im Handel kleine Apparate von sehr zweckmässiger Construction vor, um solches mit comprimirtem Kohlensäuregas angeschwängertes Wasser in kürzester Zeit sich zu bereiten.

Apparat zur Bereitung kohlensäurehaltigen Wassers.

Fig. 86.

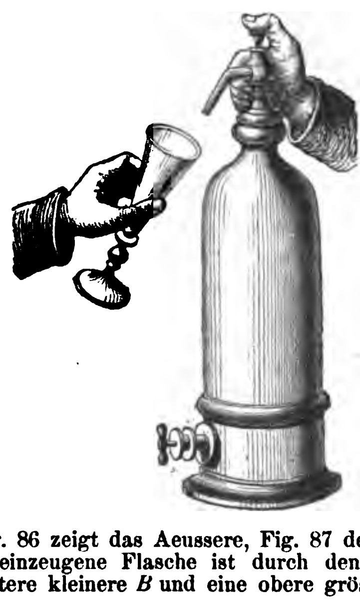


Fig. 87.

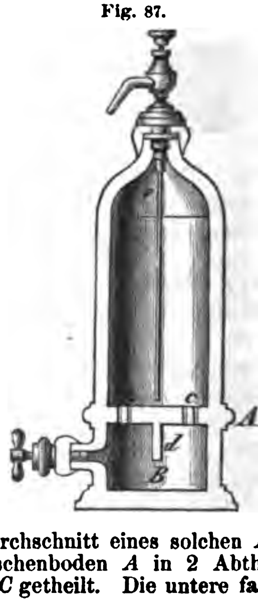


Fig. 86 zeigt das Aeussere, Fig. 87 den Durchschnitt eines solchen Apparat[s]. Eine steinzeugene Flasche ist durch den Zwischenboden *A* in 2 Abtheilunge[n], eine untere kleinere *B* und eine obere grössere *C* getheilt. Die untere fasst unge[fähr]

führ $\frac{3}{4}$ Pfund, die obere 3 Pfund (sehr nahe $1\frac{1}{4}$ Preuss. Quart) Wasser. Die untere Abtheilung ist zur Aufnahme der die Kohlensäure liefernden Materialien bestimmt, welche durch die Oeffnung *b*, die durch einen zinnernen Schraubenstöpsel mit Bajonnettschloss verschlossen wird, eingetragen werden. Die obere Abtheilung dient zur Aufnahme des Wassers und lässt sich durch einen ähnlichen Schraubenstöpsel, worin die zum Abzapfen des Inhalts der Flasche bestimmte Vorrichtung angebracht ist, verschliessen. Der Zwischenboden *A* ist mit einer bis zur Hälfte des Raumes reichenden Scheidewand *d* versehen, welche den Zweck hat, die Kohlensäure entwickelnden Materialien beim Eintragen in die umgelegte Flasche aufzunehmen, und bei *a* und *c* durch einige feine Oeffnungen durchbohrt, durch welche das in der unteren Abtheilung entwickelte Kohlensäuregas in das in der oberen Abtheilung befindliche Wasser gelangt. Die Vorrichtung zum Abzapfen der Flüssigkeit besteht im Wesentlichen aus einem mit einem Kautschuckringe belegten Ventile, das durch eine stark federnde Spirale gegen die Oeffnung der Röhre gepresst wird, durch welche der in *C* enthaltenen Flüssigkeit der Eintritt in die urnenförmige Erweiterung und in die von dieser schräg herabgehende Ausflussröhre gestattet ist. Drückt man oben auf den Knopf des Stiftes, welcher an dem Ventile sitzt, so wird die Feder zurückgedrängt, jene Oeffnung also frei. Soll der Apparat beschickt werden, so schraubt man die zinnerne Ventilvorrichtung ab und füllt die Abtheilung *C* mit Wasser. Nachdem die Ventilvorrichtung wieder fest aufgeschraubt worden ist, legt man die Flasche um, schraubt den unteren Schraubstöpsel auf, giesst in *B* ein Weinglas voll Wasser, schüttet darauf fünf Drachmen grobgepulvertes doppeltkohlensaures Natron und vier und eine halbe Drachme grobgepulverte Weinsteinsäure eins nach dem andern hinein, verschliesst sogleich die Oeffnung fest, stellt die Flasche aufrecht, lässt, indem man auf das Ventil drückt, ungefähr so viel Wasser, als man unten hineingegossen, heraus, und setzt dann den Apparat unter zuweiligem behutsamen Rütteln bei Seite. Die aus dem kohlensauren Salze durch die Weinsäure freigemachte Kohlensäure geht durch die feinen Oeffnungen des Zwischenbodens hindurch, wird zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt, und sammelt sich zum Theil über derselben in comprimirtem Zustande an. Sie beträgt von der angegebenen Menge doppeltkohlensauren Natrons 157 Grane oder 271 Cub.-Zoll Kohlensäuregas von gewöhnlicher Dichte, welche in einem Raum von kaum 100 Cub.-Zoll Inhalt eingepresst sind. Um vor jedem Nachtheil, welchen ein etwaiges Zerspringen der Flache veranlassen könnte, vollständig gesichert zu sein, ist es gut, die Flasche mit verzinntem Draht überflechten zu lassen. Auch darf man nicht versäumen, den Apparat nach jedesmaligem Gebrauche gut zu reinigen und besonders darauf zu achten, dass die feinen Oeffnungen, welche das Gas hindurchlassen sollen, sich nicht verstopfen, und, wenn es geschehen, sie durch Füllen der Flasche mit warmem Wasser, wobei die untere Oeffnung *b* offen bleibt, wieder frei zu machen.

Flüssige Kohlensäure.

Unter einem Drucke von 36 Atmosphären bei 0° Temperatur wird die Kohlensäure tropfbarflüssig und bildet eine äusserst bewegliche farblose Flüssigkeit, welche unter allen Körpern, festen, flüssigen und luftförmigen, das stärkste Ausdehnungsvermögen besitzt, nämlich um $^{9}/_{20}$ beim Erwärmen von 0° bis + 30°. An der Luft verdampft die flüssige Kohlensäure schnell und erzeugt dabei eine Temperaturerniedrigung bis — [illegible]° C., wobei ein Theil derselben starr wird. Der Siedepunkt der flüssigen Kohlensäure ist unter gewöhnlichem Luftdrucke bei — 78°.

Kohlensäuresalze.

§ 105. Mit den basischen Metalloxyden (einige von den amphoteren ausgenommen) verbindet sich die Kohlensäure zu **Kohlensäure-Salzen** (*Sales carbonici*, *Carbonates*), von denen diejenigen für neutral (normal) gelten, in denen der Sauerstoff der Säure das Zweifache von dem der Basis ausmacht, daher das Aequivalent der Kohlensäure = CO^2 = 22. Von den also zusammengesetzten Kohlensäure-Salzen sind nur diejenigen in Wasser erheblich löslich, welche Kali, Natron, Lithion oder Ammoniumoxyd als Base enthalten, die übrigen werden aber durch ein Uebermaass von Kohlensäure mehr oder weniger leicht löslich gemacht. Bleiben aber

solche Lösungen mit der Luft in Berührung oder werden sie erwärmt, so entweicht das Uebermaass an Kohlensäure und die neutrale Verbindung fällt nieder.

Kohlensäuresalze.

Die in Wasser unlöslichen Kohlensäuresalze werden gewöhnlich durch Fällung eines der in Wasser löslichen Salze der betreffenden Base durch in Wasser gelöstes kohlensaures Kali, Natron oder Ammoniumoxyd erzeugt. Von den Niederschlägen entsprechen aber nur wenige (der Baryt-, Strontian- und Kalkniederschlag) in Betreff der Zusammensetzung dem zur Fällung angewandten kohlensauren Alkali. Mehrentheils entweicht während der Fällung ein Theil der Kohlensäure und der Niederschlag ist eine basische Verbindung der neutralen kohlensauren Verbindung mit dem Hydrate der betreffenden Basis. Die Menge der entweichenden Kohlensäure ist verschieden je nach der Art der Base und auch für eine und dieselbe Base verschieden je nachdem die Fällung kalt oder heiss, mit concentrirten oder verdünnten Lösungen vorgenommen wird. Manche Niederschläge sind sogar fast ganz frei von Kohlensäure (z. B. der Eisenoxyd-, Uranoxyd-, Antimonoxyd- und Thonerdeniederschlag). — Die Kohlensäuresalze, mit Ausnahme derjenigen, welche Kali, Natron, Lithion, Baryt und Strontian als Basis enthalten, werden durch eine bis zum schwachen Rothglühen gesteigerte Erhitzung entkohlensäuert. Sie sind besonders leicht an dem Verhalten gegen mässig verdünnte Salzsäure erkenntlich; es findet unter Aufbrausen die Entwickelung von Kohlensäuregas statt, welches als solches durch den Mangel an auffallendem Geruche und die weisse Trübung, welche dadurch in Kalkwasser veranlasst wird, erkenntlich ist. Behufs der quantitativen Bestimmung kann man das Gas in eine klare Lösung von Chlorbaryum und stark verdünntem Salmiakgeist einströmen lassen, wodurch kohlensaurer Baryt entsteht. Man lässt diesen in dem wohlverschlossenen Gefässe sich ablagern, giesst dann die klare Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn wiederholt mit heissem Wasser aus, löst dann in stark verdünnter Salzsäure und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Der schwefelsaure Baryt wird wohl ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht desselben durch 5,3 getheilt giebt als Quotient die entsprechende Menge Kohlensäure ($BaO\,SO^3 = 116{,}5 = CO^2 = 22$, folglich $\frac{116{,}5}{22} = 5{,}3$).

Deren Erkennung.

Kohlenoxyd.

§ 106. Wird ein Strom von Kohlensäuregas langsam über glühende Kohlen strömen gelassen, oder ein inniges Gemenge aus reinem kohlensauren Kalk und Holzkohlenpulver bis zum starken Glühen erhitzt, so wird die Kohlensäure unter Aufnahme von ebensoviel Kohlenstoff, als sie bereits enthält, zu gasförmigem Kohlenoxyd desoxydirt, welches durch Hindurchleiten durch etwas Kalilösung von der beigemengten unzersetzten Kohlensäure befreit wird. Das Volum desselben beträgt doppelt so viel als das des verbrauchten Kohlensäuregases. Dieselbe Verbindung entsteht ausserdem noch unter mannigfaltigen anderen Verhältnissen, so bei unvollkommener Verbrennung (in Folge mehr oder weniger gehemmten Luftzutritts) kohliger Brennmaterialien (vgl. S. 15), neben Wasser beim Erwärmen von Ameisensäuresalzen, neben Kohlensäure beim Erwärmen von Oxalsäure oder Oxalsäuresalzen mit einem Uebermaasse von concentrirter Schwefelsäure (die einfachste und bequemste Methode), ebenso bei gleicher Behandlung von Blutlaugensalz (1 Gewichtstheil Blutlaugensalz und 9—10 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure), nämlich $2KCy, FeCy = K^2 + Fe + 3C^2N + 12HO = 2KO + FeO + 3NH^4O + 6CO$. Die drei ersteren Producte bleiben mit Schwefelsäure verbunden in dem Kolben zurück, während das letztere gasförmig entweicht.

Das Kohlenoxydgas ist wenig leichter als atmosphärische Luft, nicht verflüssigbar, farblos, geruch- und geschmacklos, sehr giftig, denn die Anwesenheit von 1 % und noch weniger in der Luft ertheilt derselben eine das thierische Leben vernichtende Wirkung, welche sich zunächst durch Kopfweh, Schwindel, Betäubung und Asphyxie zu erkennen giebt. Es ist unfähig, das Verbrennen zu unterhalten, selbst aber entzündlich und dann mit blauer Flamme verbrennlich. Von reinem Wasser wird es nur in geringer Menge ($^1/_{30}$ Vol.) absorbirt, ebenso auch von sauren und alkalischen Flüssigkeiten. Bleibt es jedoch mit Kalilauge längere Zeit in Berührung, besonders in der Wärme, so wird es absorbirt und unter Ar

n Einflusse des Lichtes zu gleichen Volumen zu Chlorkohlenoxydgas, ıgas (wegen der Entstehung unter Vermittelung des Lichts) genannt. ıacichlorid oder gechlorte Kohlensäure = C^{O}_{Cl}, kann aber auch unter der Formel als Carboxylchlorid = C^2O^2, Cl^2 aufgefasst werden, rseits dessen Verhalten den Hydrüren der Aetherradicale gegenüber a.) übereinstimmt. Durch Wasser wird es in Chlorwasserstoff und verwandelt.

Kohlenstoffsulfid.

CS^2 = 38.

(Sulfidum carbonicum.)

Das **Kohlenstoffsulfid**, gewöhnlich **Schwefelkohlen**-*onium sulfuratum*, oder auch **Schwefelalcohol**, *Alcohol Sul*-ınt, wird in chemischen Fabriken durch Hinüberleiten von ıpfen über glühende Kohlen und Rectification des überschüssi-l enthaltenden Destillats bereitet. — Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, äusserst flüchtige Flüssigkeit von eigen- durchdringend widerlichem Geruche, scharfem, brennendem, siedet bei 42° C., fängt leicht Feuer und verbrennt mit me unter Entwickelung von schwefeligsauren Dämpfen, besitzt ew. = 1,272 und enthält in 100 Theilen 15,97 Kohlenstoff Schwefel. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Wein- r und Oelen, löst Schwefel, Phosphor, Iod, Kampfer und viele ichlicher Menge auf; $^1/_{1000}$ Iod färbt es blauroth, $^1/_{2000}$ mehr $/_{100000}$ giebt noch eine erkenntliche Färbung (vgl. S. 139). Schwefelkohlenstoff.

ıhlenstoffsulfid verhält sich gegen alkalische Schwefelmetalle ure und vereinigt sich mit ihnen zu Schwefelkohlensäure-Sal- *ulfocarbonici, Sulfocarbonates)*, worin der Sauerstoff der gewöhn- ınsäure-Salze durch Schwefel ersetzt ist, so z. B. das schwe- re Kali oder kohlenschwefelige Schwefelkalium *(Sulfocarbonas* S, CS^2. Kaustische alkalische Laugen lösen das Kohlensulfid unter Bildung von kohlensaurem und schwefelkohlensaurem Chemisches Verhalten.

Bringt man Kohlenstoffsulfid, anstatt mit einer wässerigen, mit einer we geistigen Kalilösung zusammen, so verhält sich diese dem Kohlenstoffsulfid geg über wie eine Lösung von Aethyloxyd-Kali (C^4H^5O, KO oder AeO, KO), und entsteht schwefelkohlensaures Aethyloxyd-Kali = AeO, KO$2CS^2$, also eine anom Verbindung einer Sulfosäure mit zwei Sauerstoffbasen. Die Anomalie fällt jed weg, wenn man, nach dem Vorgange von **Berzelius**, die Formel verdreifa und das Product als eine Doppelverbindung von 1 Aeq. kohlensaurem Aeth oxyd-Kali mit 2 Aeq. schwefelkohlensaurem Schwefelaethyl-Schwefelkalium, a = AeO, KO$2CO^2$ + 2(AeS, KS$2CS^2$), betrachtet. Durch Chlorwasserstoffs kann aus der Verbindung alles Kalium hinweggenommen und durch Wasser ersetzt werden, so dass nun nach der ersten Anschauungsweise die Verbind HO, AeO$2CS^2$, nach der andern die Verbindung HO, AeO$2CO^2$ + 2(HS, AeS2C entsteht. Dieser Körper ist eine lackmusröthende, ölartige, farblose Flüssigk von eigenthümlichem, zwiebelartigem, widrigem Geruche und schwachsaure scharfem Geschmack, welche die kohlensauren Salze unter Aufbrausen zerse und schon in gelinder Wärme in Weingeist (Aethyloxydhydrat) und Kohlens zerfällt, ein Verhalten, welches allerdings sehr der ersteren rationellen Form entspricht. Diese merkwürdige Zusammensetzung wurde von **Zeise** (Professor d

Was man Xanthogensäure genannt hat.

Chemie in Kopenhagen, gest. 1847) entdeckt und anfangs mit dem Namen Xa thogensäure belegt, in Bezug auf deren Verhalten zu Kupferoxydul, womit eine Verbindung von schön gelber Farbe und grosser Beständigkeit erzeu nämlich: AeO, Cu^2O2CS^2.

Kohlenstoff und Chlor.

Chlor-Kohlenstoffverbindungen.

§ 108. Kohlenstoff und Chlor verbinden sich nicht unmittelbar mit einander, da kann Schwefelkohlenstoff leicht in Chlorkohlenstoff übergeführt werden. Lässt m nämlich trockenes Chlorgas durch vollkommen entwässertes Kohlenstoffsulfid st men und leitet nun das mit Kohlenstoffsulfiddämpfen beladene Chlorgas durch ein Porcellanbruchstücken (um die Berührungspunkte zu vermehren) gefülltes und zum Rothglühen erhitztes Porcellanrohr, so wird das Kohlenstoffsulfid zersetzt u es entstehen **Zweifach-Chlorkohlenstoff** und Einfach-Chlorschwefel (nämlich 4Cl + CS^2 = CCl^2 + 2SCl), welche beide gemeinschaftlich in einer sehr k gehaltenen Vorlage, die mit der Porcellanröhre in Verbindung gesetzt ist, si verdichten, während das überschüssige Chlor weiter abgeleitet wird. Um a diesem Gemenge das Kohlenstoffbichlorid rein zu erhalten, wird ersteres allmä so dass es sich nicht erhitzt, mit Kalkmilch oder verdünnter Kalilauge in Ueb schuss versetzt, einige Zeit unter öfterm Umschütteln damit stehen gelassen u das Gemisch dann der Destillation unterworfen. Das Kohlenstoffbichlorid desti lirt unverändert über, während der Chlorschwefel und das Alkali sich wechs seitig in Chlormetall und unterschwefeligsaures Salz (nämlich: 2SCl + 3KO = 2KCl + KOS^2O^2), welche in dem Destillationsgefässe zurückbleiben, sich ve

Zweifach-Chlorkohlenstoff.

wandelt haben. Der Schwefelkohlenstoff kann auch mittelst Antimonchlorid bequem in Kohlenstoffbichlorid übergeführt werden. Der Schwefel des Kohle stoffsulfids wird abgeschieden und das Antimonchlorid wird zu antimonigem Ch rid reducirt, nämlich: CS^2 + $2SbCl^5$ = 2S + $2SbCl^3$ + $2CCl^2$ (vgl. A. **Hofmann** in Ann. d. Ch. und Pharm. CXV. S. 264). Nicht minder beque auch dessen Erzeugung aus Chloroform, also aus organischem Material (vg § 143, 9), und derselbe lässt sich auch demgemäss, unter Verdoppelung sei empirischen Formel, als dreifach-gechlortes Methylchlorür (C^2Cl^3, Cl) auffassen. Das Kohlenstoffbichlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,56 spec. Gew., an angenehm ätherartig, siedet bei + 77° C., wird vom Wasser nicht aufgenomm wohl aber von Weingeist und Aether. Kalilauge zersetzt es nicht.

Kohlenstoffbichlorid dampfförmig durch eine rothglühende Porcellanr strömen gelassen, wird zersetzt in freies Chlor, Einfach- und Anderthalb-Ch kohlenstoff (nämlich $3CCl^2$ = 2Cl + CCl + C^2Cl^3). Werden nun hierbei diese setzungsproducte in einem stark abgekühlten Ballon aufgefangen und dieser d dem Sonnenlicht ausgesetzt, so verwandelt sich das flüssige Gemenge aus fach- und Anderthalb-Chlorkohlenstoff in Folge von unter dem Einflusse

ite als fünffach-gechlortes Chloraethyl (C^4Cl^5, Cl) bezeichnet werden welcher Weise auch das Kohlenstoffsesquichlorid erzeugt worden sei, treff seiner Eigenschaften vollkommen dasselbe. Es ist fest, krystallios, fast geschmacklos, von campherartigem Geruche, schmilzt bei 160°, 180° und bildet Dämpfe, welche sich in kaltem Raume zu Krystallen Es ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, löslich in Weingeist, Aether, nd fetten Oelen. Wurde gegen Cholera empfohlen.

Einfach-Chlorkohlenstoff.

Kohlenstoffsesquichlorid wiederholt destillirt oder dampfförmig durch es Porcellanrohr strömen gelassen, so zerfällt es in **Einfach-Chlorff** (Kohlenstoffchlorür) = CCl und Chlor. Durch Zusammenschmelzen el, Phosphor oder Iod bei gelinder Wärme wird es ebenfalls zu Einohlenstoff reducirt, und ebenso auch durch Einwirkung auf eine weinsung von Kaliumsulfhydrat, indem man beide mit einander destillirt. -Chlorkohlenstoff sammelt sich in der Vorlage zum Theil in Weingeist ind wird auf Zusatz von Wasser vollständig abgeschieden. Es ist im ande eine sehr bewegliche Flüssigkeit, besitzt ein spec. Gew. = 1,62, 22° C. und wird bei — 18° noch nicht fest, löst sich in Wasser, Säukalien nicht auf, wohl aber in Weingeist, Aether und Oelen, absorbirt chte Chlorgas und verwandelt sich wieder in festes Kohlenstoffsesquiird es mit Wasser bedeckt der Einwirkung einer Chloratmosphäre so geht es allmälig in dreifach-gechlorte Essigsäure (vgl. d. A.) über, CCl + 4HO + 2Cl = HO, $C^4Cl^3O^3$ + 3HCl. Da nun diese Triure leicht in gewöhnliche Essigsäure mittelst Wasserstoffs im *statu* rgeführt werden kann, so bietet der Einfach-Chlorkohlenstoff, wenn mittelst Kohlenstoffsulfids erzeugt, ein Mittel dar, um aus ursprüngnischen Materialien eine ganze Reihe von organischen Verbindungen erzeugen.

Schwefeligsaurer Chlorkohlenstoff.

iesst man in einem geräumigen Kolben Boden und langem Halse, welchen n noch durch Aufsetzen einer an beioffenen Glasröhre verlängert (s. die de Figur 88), 1 Gewichtstheil Schweff mit 12 Gewichtstheilen einer Mischung en offic. Salpetersäure und 6 Gewichts-Chlorwasserstoffsäure und erwärmt das rch eine untergesetzte kleine Weingeistre Zeit gelinde, so nehmen an der Rechen dem Schwefelkohlenstoff und dem Chlor auch die Elemente des Wassers es entsteht eine eigenthümliche sauerschwefelhaltige Chlorkohlenstoffverbin-

Fig. 88.



sich an den Wandungen des Kolbens und innerhalb der Röhre, daher diese nicht allzueng sein darf, nieder. Wenn aller Schwefelkohlenstoff am Boden des Kolbens verschwunden, verdünnt man mit Wasser, giesst durch ein leinenes Seihetuch, spült die Krystalle mit Wasser ab, trocknet dann durch Pressen zwischen Fliesspapier und bewahrt in einem mit Glasstöpsel versehenen Gefässe auf.

Es ist eine weisse, krystallinische, campherähnliche Masse, welche auch wie dieser schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, in verschlossenen Gefässen aufsublimirt und sich an den Wänden in kleinen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden, rhombischen Täfeln absetzt, obwohl es erst bei 135° C. schmilzt und bei 170° C. siedet. Auch beim Kochen mit Wasser kann es überdestillirt werden, wird aber dabei zum Theil zersetzt unter Bildung von Salzsäure, schwefeliger Säure, Schwefelsäure und Kohlensäure. Es besitzt einen eigenthümlichen starken Geruch, reizt die Augen zu Thränen, schmeckt brennend scharf und säuerlich, ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

§ 109. In neuerer Zeit ist es Berthelot gelungen, unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens, welchen man zwischen Spitzen gereinigter dichter Kohle in einem Strome von reinem Wasserstoffgas hervorbringt, Kohlenstoff und Wasserstoff direct mit einander chemisch zu vereinigen. Die entstehende Verbindung ist Acetylen (C^4H^2). Ausserdem ist aber noch eine grosse Anzahl von Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen bekannt, welche entweder unmittelbar organischen Ursprungs sind, oder aus der Entmischung solcher hervorgehen. Zu den natürlich vorkommenden pharmaceutisch wichtigen Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen gehören unter anderen die sauerstofffreien ätherischen Oele, welche unter dem Collectivnamen Camphène begriffen werden, und von denen in einem spätern Abschnitte (§ 127) die Rede ist. Die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen, welche als Producte der durch äussere Einwirkungen veranlassten Entmischung organischer Körper auftreten, sind noch viel zahlreicher als die natürlich vorkommenden, zeigen auch in Betreff des Aggregatzustandes und der procentischen Zusammensetzung eine weit grössere Mannigfaltigkeit, obwohl auch in letzterer Beziehung zahlreiche Beispiele von Isomerie und insbesondere von Polymerie sich vorfinden. Letzteres ist namentlich bei den Alkoholènen der Fall, d. h. bei den Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen, welche aus den Alkoholen entstehen, wenn diesen aller Sauerstoff in Verbindung mit so viel Wasserstoff, als zur Wasserbildung erforderlich ist, entzogen wird (vgl. § 144).

Durch trockene Destillation erzeugte Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

Eine reiche Quelle von Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen bietet ausserdem die trockene Destillation nicht flüchtiger organischer Körper dar, wie z. B. der Steinkohlen und Braunkohlen, des Holzes, der Harze. Es treten dabei namentlich die beiden gasförmigen Kohlenwasserstoffe auf, welche gewöhnlich als leichtes Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoffgas = C^2H^4 oder C^2H^3,H vgl. § 144) und schweres Kohlenwasserstoffgas (ölbildendes Gas, Aethylengas = C^4H^4 vgl. § 144) unterschieden werden und die wesentlichen Gemengtheile des Leuchtgases bilden. Auch sind in den dabei auftretenden theerartigen Producten zahlreiche isolirbare flüssige (Eupion, Benzol, Toluol u. a.) und starre (Naphthalin, Paraffin u. a.) Kohlenwasserstoffe enthalten, welche ihrerseits wieder unter der Einwirkung verschiedener che-

sonderem pharmaceutischen Interesse sind, noch weiterhin die Rede
ird.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

och weit mannigfaltiger und zahlreicher als die Kohlenstoff-Wasser-
rbindungen sind diejenigen, welche ausserdem noch Sauerstoff ent-
Es gehören zu diesen letzteren bei weitem die meisten der orga-
Producte, so namentlich die Körper, welche man unter dem
ivnamen Kohlenhydrate (Carbohydrate) begreift, ferner die
nkörper, die Fette, Harze und Wachse, viele flüchtige
toffe, ferner die Alkohole, Aldehyde, Aethere und der
e Theil der organischen Säuren.

1. Die Gruppe der Kohlenhydrate.

110. Fast ausschliesslich in Pflanzen ist eine Gattung von Körpern verbreitet, welche zunächst durch eine gemeinsame Eigenthümlich- er Zusammensetzung charakterisirt sind. Sie enthalten nämlich ementarbestandtheile ausschliesslich Kohlenstoff, Wasserstoff und off, und beide letzteren genau in demselben Verhältnisse zu einan- e im Wasser, daher der Name Kohlenstoffhydrate (Kohlen- , Carbohydrate), mit welchem Namen jedoch keinerlei Andeutung eff der chemischen Constitution gegeben werden soll. Nicht alle übrigens, welche eine derartige elementare Zusammensetzung dar- gehören den Kohlenhydraten an, sondern es ist, um dahin gerech- werden, ausserdem noch erforderlich, dass die betreffenden Sub- gährungsfähiger Zucker seien oder in solchen übergeführt werden . Die Essigsäure z. B. besitzt ebenfalls die qualitative und quan- Zusammensetzungsweise eines Kohlenhydrats, lässt sich aber nicht ker überführen, und wird daher auch nicht zur Gruppe der Kohlen- gerechnet. Aehnlich verhält es sich mit noch manchen andern chen Producten. Zur Gruppe der Kohlenhydrate, welche beide Eigenthümlichkeiten vereinigen, gehören die Zucker-, Gummi- ärkemehlarten, und ausserdem die vegetabilische Faser-

Was man unter Kohlenhydrate versteht.

alkalischen Lösung mehr oder weniger schnell die Reduction des Kupfer oxyds zu Kupferoxydul (**Trommer'sche** Zuckerprobe). — Sie werden durch Salpetersäure zunächst in $HO, C^6H^4O^7$ (**Zuckersäure** bei den vegetabilischen Zuckerarten, **Schleimsäure** beim Milchzucker), darau in Kleesäure verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärm werden sie verkohlt, ebenso mit concentrirter Salzsäure; mit verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure längere Zeit gelinde erwärm werden sie allmälig vollständig zersetzt und unter Austritt von Wasser elementen in verschiedene kohlenstoffreichere Körper von brauner Farb (sogenannte **Huminkörper**) umgewandelt. Aehnlich wirken Alkalien. –

Allgemeines chemisches Verhalten der Zuckerarten.

Sie zerfallen, in Wasser gelöst und bei mittlerer Temperatur mit Hefe i Berührung gesetzt, allmälig, nach vorgängiger Verwandlung in diejenig Zuckerart, welche Glycose genannt wird und deren Zusammensetzung de Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ entspricht, in Kohlensäure und Weingeist, nämlich $C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^2 + 2C^4H^6O^2$. Diesen letztern Vorgang nennt ma **weinige Gährung**; er ist das wesentlichste Kennzeichen der Zucke arten, und es beruht darauf die Branntwein-, Wein- und Bierbereitun — In Wasser gelöst, mit faulendem Käse und kohlensaurem Alkali (Kreid bei einer Temperatur zwischen 30 und 35° C. in Berührung gelasse gehen die Zuckerarten ebenfalls zunächst in Glycose, dann aber in **Milc säurehydrat** (Milchsäuregährung), nämlich: $C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^6H^6O$ und endlich in **Buttersäurehydrat** (Buttersäuregährung), Kohlensäu und Wasserstoff über (nämlich: $2C^6H^6O^6 = HO, C^8H^7O^3 + 4CO^2 + 4H$ Allmälig bis 200° erhitzt, schmilzt der Zucker und verwandelt sich unt Austritt von Wasserelementen in eine dunkelbraune, fast schwarze, Wasser mit dunkelbrauner Farbe leicht lösliche Masse, welche nicht me süss schmeckt, auch der weinigen Gährung nicht mehr fähig ist u **Caramel** (gebrannter Zucker) genannt wird. Bei weiterer Erhitzu tritt vollständige Verkohlung ein unter Entwickelung saurer und gasig Producte, und es bleibt eine aufgeblähte glänzende lockere Kohle zurüc

Verschiedene Arten von Zucker.

Man unterscheidet verschiedene Arten von gährungsfähigem Zuck deren besondere Namen gewöhnlich von dem Material hergenommen sin worin sie sich in reichlicher Menge vorfinden, so unter anderen: **Fruc zucker**, **Traubenzucker** (Krümelzucker), **Rohrzucker**, **Syrup**- od **Schleimzucker** und **Milchzucker**, welche unter einander zunäch durch den Mangel oder die Verschiedenheit der Krystallform, durch d Verhalten zum polarisirten Lichte (Rohrzucker, Traubenzucker und Mil zucker lenken die Polarisationsebene nach Rechts, Frucht- und Schlei zucker nach Links ab), durch eine verschiedene Widerstandsfähigk gegen Säuren und Alkalien, durch ein verschiedenes Verhalten gegen ei alkalische Lösung von Kupferoxydhydrat, endlich in Betreff der Zusa mensetzung durch ein Mehr oder Weniger von Wasserelementen auf d selbe absolute Menge von Kohlenstoffäquivalenten sich unterscheiden.

Fruchtzucker.

Der **Fruchtzucker** ($C^{12}H^{12}O^{12}$) findet sich in den süssen Früchten v welche mehrentheils gleichzeitig freie Säure (Fruchtsäuren § 145 C.) enthalten, in den Weinbeeren, Johannisbeeren, Kirschen, Pflaumen, und kann nach Neutr sation der Säure durch Kreide, Klären und langsames Verdunstenlassen dar gewonnen werden. Dieser Zucker ist unkrystallisirbar, mit Wasser in jed Verhältnisse mischbar, schmeckt sehr süss. Die wässerige Lösung lenkt d polarisirten Lichtstrahl nach Links ab, geht in Berührung mit Hefe unmittel in die weinige Gährung über, bewirkt sehr rasch die Reduction des Kupferox zu Oxydul.

r Krankheit, welche davon den Namen zuckerige Harnruhr (*Diabetes* zucker, Stärke-zucker und Krümel-zucker sind identisch.
halten hat, lässt sich künstlich aus anderen Kohlenstoffhydraten, welche er sind, z. B. Stärkemehl (Stärkezucker) darstellen. Er bildet keine rystalle, sondern meistens undeutliche krystallinische krümelige Massen, auch übliche allgemeine Name Krümelzucker. Die Krystalle ver- 100° 2 Aeq. Wasser und werden zu $C^{12}H^{12}O^{12}$, ohne jedoch mit der enden Zuckerart identisch zu werden, denn die Lösung hat zwar die unmittelbar zu krystallisiren, verloren, lenkt aber nach wie vor den n Lichtstrahl nach Rechts ab. Der krystallisirte Traubenzucker erfor- 'h. Wasser und gegen 6 Th. Weingeist von 80 % zur Lösung, schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Mit Kalilauge versetzt und bis zum itzt, färbt sich die wässerige Lösung des Traubenzuckers sehr schnell ich braunroth, und Salpetersäure im Uebermaass zugesetzt entwickelt s den eigenthümlichen Geruch nach gebranntem Zucker (Heller's be). Ueberhaupt rufen Alkalien ganz besonders schnell die Zersetzung enzuckers hervor, weit weniger Säuren, also ganz entgegengesetzt als rzucker. Die alkalische Traubenzuckerlösung ist überhaupt ein sehr Desoxydationsmittel. Wismuthoxydhydrat damit erhitzt wird zu Metall be von R. Böttger), Kupferoxydhydrat sehr rasch zu Oxydul redu- benutzt daher auch diese letztere Reaction sowohl zur Unterscheidung enzuckers vom Rohrzucker, als auch zur Erkennung seiner Gegenwart lüssigkeit (z. B. Harn) und zu dessen quantitativer Bestimmung. Dies eruht darauf, dass 1 Aeq. bei + 100° getrockneter Traubenzucker wichtsth.) 10 Aeq. Kupfervitriol (= 1247), folglich 1 Gewichtsth. was- Traubenzucker das in 6,93 (denn $\frac{1247}{180} = 6{,}93$) Kupfervitriol enthaltene d zu Kupferoxydul reducirt.

Zucker-probe.

Quantitative Zuckerbestimmung.

usführung solcher quantitativen Prüfung bedient man sich einer titrirten alkali- roxydlösung (Fehling's Zuckerprobeflüssigkeit), welche man am zweckmässig- lermaassen bereitet: 34,65 Gramme reines krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd ler vierfachen Menge reinen Wassers gelöst; anderseits wird in einer Literflasche von 138,6 Grmm. krystallisirtem weinsaurem Kali oder 172,5 Grmm. krystallisir- ttesalz in der doppelten Menge Wasser mit 140 Grmm. Aetznatronlauge von 1,3 versetzt, zu dieser Lösung nach und nach die Kupfervitriollösung und darauf ser zugefügt, als erforderlich, um die Literflasche bis zum Merkzeichen zu füllen. 1000 Cub.-Centim. von dieser Flüssigkeit entsprechen somit 5 Grmm. wasserlee- nzucker, oder mit andern Worten, enthalten so viel Kupfersalz, als durch 5 Grmm. n Traubenzuckers zerlegt werden kann.

usführung der Probe werden 10, 50 oder 100 Cub.-Centim. davon mittelst einer Bürette genau abgemessen, in eine Porcellanschaale gegossen, noch die vierfache ser, womit zunächst die Bürette ausgespült wird, zugefügt, das Ganze hierauf zum

sich nähert, mit einem Glasstab einen Tropfen von der Probeflüssigkeit zusammen; so lange noch Kupfer gelöst ist, erfolgt eine rothbraune Färbung.

Zuckerprobe.

Bei Untersuchung von Harn oder irgend einem rohen Safte thierischen oder vegetabilischen Ursprungs auf Zucker ist es gut, denselben vorher mit Bleiessig auszufällen, zu filtriren, das Filtrat mit kohlensaurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction zu versetzen, abermals zu filtriren und mit dem Filtrate nun die Kupferprobe und, wenn nöthig, auch die Wismuthprobe auszuführen. Letztere geschieht ganz einfach auf die Weise, dass man zu der stark alkalischen Mischung ein wenig basisch-salpetersaures Wismuthoxyd zufügt und das Ganze eine kurze Weile kocht — bei Anwesenheit von Traubenzucker wird das Gemisch braun und das Wismuthweiss grauschwarz.

Um in sehr zuckerarmem Harn noch sehr kleine Spuren von Zucker zu erkennen, verfährt man, wie zuerst Lehmann angegeben, folgendermaassen: Man lässt den Harn im Wasserbade bis zur Extractdicke verdunsten, nimmt den Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist auf und versetzt die filtrirte alkoholische Lösung mit etwas von einer frisch bereiteten klaren Lösung von Kalihydrat in demselben Weingeiste. Ist viel Zucker zugegen, so scheidet sich sogleich Zuckerkali in Form eines voluminösen, beim Stehen zusammenklebenden Niederschlages aus; ist dagegen die Menge des Zuckers nur gering, so fängt die Flüssigkeit erst an zu opalisiren, trübt sich allmälig und das Kalisaccharat senkt sich als firnissähnliche Masse zu Boden. Diese wird nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit etwas Wasser aufgenommen, ein Tropfen Kupfervitriollösung zugefügt und erwärmt — die Zuckerreaction tritt nun sehr rein hervor.

Rohrzucker.

Rohrzucker = $HO,C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $2HO,C^{12}H^{9}O^{9}$, ist die als Versüssungsmittel werthvollste Zuckerart und findet sich in allen süssen Pflanzensäften vor, die nicht gleichzeitig freie Säure enthalten, in grösster Menge (gegen 21 % vom Safte) im Zuckerrohr, daher auch der Name, und in der Runkelrübe (10—12 % vom Safte). Er bildet grosse Krystalle, nämlich geschobene vierseitige oder unregelmässige sechsseitige, mit zwei Flächen zugeschärfte Säulen, gewöhnlich um einen als Mittelpunkt dienenden Stab oder Faden traubenförmig agglomerirt (Candiszucker), welche bis 100° erhitzt nichts an Gewicht verlieren, daher kein Krystallwasser enthalten. Wird aber eine Lösung von Rohrzucker mit aufgelöstem essigsauren Bleioxyd und dann mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Austrocknen im luftverdünnten Raume der Formel $2PbO,C^{12}H^{10}O^{10}$ entspricht, durch vorsichtiges Erwärmen bis 160 aber noch 1 Aequiv. Wasser abgiebt und zu $2PbO,C^{10}H^{9}O^{9}$ wird. Aus beiden Verbindungen kann, nachdem sie in Wasser suspendirt worden, mittelst Schwefelwasserstoffs der Zucker mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder abgeschieden werden.

Prüfung des Rohrzuckers auf Traubenzucker.

Der Rohrzucker ist in Wasser sehr löslich, auch löslicher in Weingeist als Traubenzucker; die wässerige Lösung schmeckt sehr süss, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, und zwar viel stärker als die des krystallisirten Traubenzuckers, reducirt erst nach längerem Erhitzen das Kupferoxydhydrat aus alkalischer Lösung zu Kupferoxydul, wird durch Alkalien nur langsam (Prüfung des Farinzuckers auf Traubenzucker), durch Säuren schnell verändert, und zwar zunächst in einen dem Fruchtzucker ähnlichen unkrystallisirbaren Zucker (invertirter Zucker, Glycose), welcher, wie dieser, aber erst nach viel längerer Zeit in Krümelzucker übergeht. Soll daher ein Pflanzensaft auf seinen Gehalt an Rohrzucker quantitativ geprüft werden, so kann dies zwar ebenfalls mittelst der oben erwähnten alkalischen Kupferoxydlösung geschehen, doch muss der Zucker vorher durch Kochen der verdünnten Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder besser Kleesäure, in Traubenzucker übergeführt werden, und ist dabei zu beachten, dass 180 Gewichtstheile wasserleerer Traubenzucker 171 Gewichtstheilen trockenem Rohrzucker entsprechen. Ein durch längere Zeit unter gewöhnlichem Luftdrucke unterhaltenes Sieden einer wässerigen Rohrzuckerlösung ruft, obwohl allerdings viel langsamer, eine ähnliche Veränderung des Zuckers hervor, wie Säuren, wie sich am besten mittelst eines hierzu geeigneten Polarisationsinstrumentes erkennen lässt, indem nämlich hierbei das Drehungsvermögen nach Rechts allmälig abnimmt, null wird und endlich nach Links überspringt. Diese Umwandlung des Zuckers unter dem Einflusse der Wärme ist quantitativ um so bedeutender, je concentrirter die Lösung, je höher daher deren Siedepunkt, daher der Nutzen der sogenannten Vacuumpfannen in den Zuckerfabriken, indem in diesen d

Zuckerlösung sich bei weit niederen Temperaturen verkochen lässt, als unter gewöhnlichem Luftdrucke. Dieser unkrystallisirbare Zucker, worin der Rohrzucker unter den eben angedeuteten Verhältnissen sich umwandelt, wird Schleimzucker oder auch Syrupzucker genannt, und ist vielleicht mit dem Fruchtzucker identisch; er macht die Hauptmasse des sogenannten braunen Syrups aus. Letzterer kommt aber im Handel nicht selten mit Runkelrübenmelassen betrügerischerweise verfälscht vor. Dieses kann aber sehr leicht an dem bedeutenden Salzgehalt erkannt werden, welcher sich ergiebt, wenn der Syrup mit dem vierfachen Gewichte höchst rectificirten Weingeistes vermischt wird. Der Zucker löst sich auf, die Salze (schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Alkalien) bleiben grösstentheils zurück. – In Berührung mit Hefe geht die Rohrzuckerlösung unter Aneignung von Wasser zunächst ebenfalls in diesen selben Schleimzucker, dann in die weinige Gährung über. Mit den Chloralkalimetallen bildet der Rohrzucker krystallisirbare Verbindungen, welche aber sehr zerfliesslich sind, was bei den ähnlichen Verbindungen des Traubenzuckers nicht der Fall ist, und deren Entstehen, wenn die Pflanzensäfte reich sind an alkalischen Chlorüren, bei der Zuckergewinnung einen grossen Verlust an Zucker nach sich zieht. Sie bleiben in den Melassen zurück und machen dieselben natürlicherweise als Versüssungsmittel unbrauchbar. In neuerer Zeit hat man diese salzhaltigen Melassen, welche besonders in den Rübenzuckerfabriken in grosser Menge gewonnen werden, zur Branntweinbereitung, und die zurückbleibende Schlempe zur Pottaschbereitung benutzt. — Mit vielen anorganischen Basen geht der Rohrzucker Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, so mit Kalk und Baryt. Hierauf und auf den grössern Widerstand, welchen der Rohrzucker dem zersetzenden Einflusse der alkalischen Basen entgegensetzt, und auf die Unlöslichkeit einer der Barytverbindungen gründet sich eine vor wenigen Jahren in Vorschlag gebrachte Abscheidungsweise des Rohrzuckers aus Runkelrübensaft. Schleimzucker.

Der Milchzucker, $HO,C^{12}H^{11}O^{11}$, zunächst durch seine Abstammung von den vorhergehenden Zuckerarten wesentlich verschieden, findet sich nur in der Milch der Säugethiere vor und wird aus den Molken, der nach Abscheidung des Käses und der Butter zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit, durch Abdampfen krystallisirt erhalten, und kommt im Handel in Form von mehr oder weniger grossen dichten, flachen oder traubigen weissen krystallinischen Massen vor. Die Krystalle verlieren bei 130° C. 5 % an Gewicht, der Rückstand hat die Zusammensetzung $C^{12}H^{11}O^{11}$, geht aber mit Wasser in Berührung wieder in $HO,C^{12}H^{11}O^{11}$ über. Er löst sich in 6 Theilen kaltem und 2 siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung schmeckt nur schwach süss, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, reducirt das Kupferoxydhydrat bei Gegenwart eines Alkali's schnell zu Oxydul, doch sind hierbei die quantitativen Verhältnisse von denen beim Traubenzucker abweichend. Während nämlich 1 Aequivalent Traubenzucker 10 Aequivalente Kupferoxyd reducirt (vgl. S. 183), werden durch 1 Aequivalent Milchzucker deren nur 7 reducirt. Beim Erwärmen der Milchzuckerlösung mit einem Zusatze von etwas verdünnter Schwefelsäure wird der darin enthaltene Zucker schnell in Trauben- oder vielleicht Schleimzucker verwandelt, und die Lösung zeigt nun, nach vorgängiger Abstumpfung der Säure, gegen eine alkalische Kupferlösung dasselbe quantitative Verhalten wie Traubenzucker. Diese Umwandlung wird daher zunächst vorgenommen, wenn der Zuckergehalt einer Molke mittelst der Fehling'schen Probeflüssigkeit festgestellt werden soll. Der Zuckergehalt der Milch schwankt zwischen $3^1/_2$ und $5^1/_4$ %. — Durch Salpetersäure wird der Milchzucker zunächst in Schleimsäure, ($HO,C^6H^4O^7$), die, wie schon erwähnt (S. 182) mit der Zuckersäure isomer ist, davon aber wesentlich durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser unterschieden ist, und darauf in Kleesäure verwandelt. Mit Kochsalz geht der Milchzucker keine Verbindung ein. Milchzucker.

---

§ 112. Ausser in den im Vorhergehenden beschriebenen sehr verbreiteten selbstständigen Formen, und noch einigen anderen von viel beschränkterem Vorkommen (z. B. Mykose, von Mitscherlich aus dem Seltnere Zuckerarten.

Mutterkorn abgeschieden, Melezitose, von Berthelot in der Manna von Briançon, einem Exsudate des Lärchenbaumes, und Trehalose, von demselben Chemiker in einer aus der Türkei abstammenden Manna entdeckt), kommt in manchen Pflanzen auch Zucker im Zustande eigenthümlicher Verbindung vor, nämlich als Bestandtheil gewisser organischer Zusammensetzungen, in denen derselbe theils als Anhydrid = $C^{12}H^{10}O^{10}$, theils als Saccharid = $C^{1}H^{9}O^{9}$ die Stelle eines Paarlings einnimmt. Man hat diese Zusammensetzungen Glycoside genannt. Der Zucker in ihnen kann durch den Geschmack nicht wahrgenommen werden, vielmehr schmecken sie mehrentheils bitter, wohl aber, wenn sie mehr oder weniger längere Zeit mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gekocht werden, die Flüssigkeit dann nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali mit Hefe versetzt, oder mit Kupfervitriollösung geprüft wird. Bei dieser Spaltung werden mehrentheils auch Wasserelemente aufgenommen, und der abgeschiedene Zucker tritt stets als Glycose ($C^{12}H^{12}O^{12}$) auf. — Es gehören zu den Glycosiden ausser der Mehrzahl der sogenannten Bitterstoffe noch manche andere organische Producte, so gewisse organische Basen (z. B. Solanin), gewisse complexe organische Säuren (z. B. die Gerbsäuren), gewisse Harze (z. B. Jalapenharz und Scammoniumharz) u. s. w. Manche zu den Bitterstoffen gehörende Glycosiden, z. B. Amygdalin, Salicin, Populin, Phlorhizin, Arbutin, Aesculin, sind als Bestandtheile arzneilich angewandter Pflanzentheile von besonderem pharmaceutischen Interesse, ausserdem aber auch durch die mannigfaltigen Umwandelungen, welche sie unter der Einwirkung chemischer Agentien erleiden, merkwürdig und sollen daher auch hier beispielsweise näher besprochen werden, mit Ausnahme jedoch des Amygdalins, welches wegen seiner Beziehung zur Blausäure im Zusammenhange mit dieser näher erörtert ist.

Gepaarte zuckerhaltige Verbindungen

Salicin.

Das Salicin ist in allen bitter schmeckenden Weidenrinden (daher der Name) in der Pappelrinde und nach Wöhler auch im canadischen Bibergeil enthalten, wird aber vorzugsweise aus den ersteren gewonnen. Zu diesem Behufe wird die gröblich zerstossene Rinde (besonders von *Salix Helix*) in einer irdenen Zuckerhutform durch Verdrängung mit destillirtem Wasser ausgezogen, der Auszug wird concentrirt, dann mit Bleioxydhydrat bis zur Entfärbung digerirt, darauf filtrirt. Das Filtrat wird Behufs der Entfernung des zurückgebliebenen Bleioxyds zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, darauf mit einer Lösung von Schwefelbaryum aus gefällt, vom Schwefelblei getrennt und endlich zur Krystallisation verdunstet.

Es bildet kleine, weisse, spiessige, perlmutterglänzende Krystalle, ist geruchlos, von sehr bitterem weidenrindeähnlichen Geschmacke, schmilzt bei 120° C., wird dann gelb und verkohlt. Es löst sich in 14 kaltem, viel mehr in heissem Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Die wässerige Lösung ist neutral, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Links, wird durch kein Reagens getrübt; concentrirte Schwefelsäure schnell zugefügt, bringt darin eine carmoisinrothe Färbung hervor. Diese letztere Reaction, welche übrigens den meisten Glycosiden eigenthümlich ist, ist so ausgezeichnet, dass sie noch mit einer Salicinlösung stattfindet, welche $^1/_{600}$ Salicin enthält, daher auch als ein Mittel benutzt werden kann, um ohne weitläufige Versuche zu bestimmen, ob eine Weiden- oder Pappelrinde salicinhaltig ist oder nicht. Man kocht zu diesem Behufe $^1/_2$ Loth von der frischen Rinde mit Wasser aus, fällt das Decoct mit Bleiessig, dann mit Schwefelwasserstoff, filtrirt jedesmal und prüft das letzte Filtrat mit concentrirter Schwefelsäure. — Concentrirte Salpetersäure mit Salicin erwärmt (1 Theil Salicin und 9 Theile Salpetersäure von 1,36 specifischen Gewicht) verwandelt es in Nitropikrinsäure (Trinitrocarbolsäure vgl. d. A.), Kohlensäure und Oxalsäure. Chlor in eine Salicinlösung geleitet, ruft die succesive Bildung von drei verschiedenen Producten hervor

gepaart (so im Helicin und Helicoïdin) auftreten.

Saligenin.

nin, $C^{14}H^{8}O^{4}$, wird isolirt gewonnen, indem man 50 Theile fein zerriebenes
heile Wasser vertheilt, 3 Theile Synaptas oder Emulsin zufügt, das Ganze 12
ner Temperatur von 40° aussetzt, darauf bis zum Sieden erhitzt und siedend-
Während des Erkaltens scheidet sich das Saligenin in kleinen rhombischen
welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Es ist in Aether und Wein-
lich, in 15 kaltem, fasst in jedem Verhältnisse in siedendem Wasser löslich.
bt Eisenoxydsalze blau. Durch Erhitzen bis 140°, ebenso durch Einwirkung
Salz- und Schwefelsäure wird es unter Ausscheidung von 2 Aequivalenten
n in eine harzähnliche, im Wasser unlösliche Substanz, Saliretin, genannt
licin giebt unter gleichen Einflüssen nebenbei Zucker) übergeführt. Das Sali-
herischem Mandelöl isomer. Lässt man begrenzte Mengen oxydirender Agen-
oder chromsaures Kali und Schwefelsäure) auf Saligenin oder auch unmittel-
einwirken, so wird das Saligenin zu Wasser und einer öligen Substanz oxy-
$C^{14}H^{8}O^{4} + 2O = 2HO + C^{14}H^{6}O^{4}$), welche mit dem Benzoësäurehydrat
sehr verschiedene Benennungen erhalten hat. Man hat sie Spiraeaöl genannt.
von Pagenstecher (1832) aus den Blüthen der *Spiraea Ulmaria* dargestellt,
in mehreren anderen krautartigen Spiräen nachgewiesen wurde. In Beziehung
n als Säure ist sie auch Spiraeasäure, spirige Säure, spiroylige und
ure, und weil sie ausserdem auch ganz einem Aldehyd ähnlich sich verhält
yd genannt worden. Noch andere Benennungen sind Salicylwasserstoff,
r, Salicylol. — Mit Kalihydrat bei möglichst niederer Temperatur geschmol-
aligenin unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Salicylsäure übergeführt,
$O^{4} + KOHO = 4H + KOC^{14}H^{5}O^{5}$. Man kann zur Darstellung der Salicylsäure
cin mit schmelzendem Kalihydrat behandeln.

Saliretin.

Helicin und Helicoïdin.

n ist eine gepaarte Verbindung aus Zucker und salicyliger Säure und entsteht
ng von mässig verdünnter Salpetersäure (specif. Gewicht = 1,165) auf Salicin.
ch die unter solchen Verhältnissen aus dem Saligenin entstehende salicylige
Zucker, mit welchem das Saligenin zu Salicin vereinigt war, verbunden. Wird
e noch verdünnter angewandt, so entgeht ein Theil des Saligenins der Um-
licylige Säure und bleibt mit dem entstandenen Helicin verbunden. Man er-
Weise eine dreifach gepaarte Verbindung aus Saligenin, salicyliger Säure und
Helicoïdin genannt wird. Helicin und Helicoïdin erleiden unter dem Ein-
ptas Spaltungen, welche denen des Salicins entsprechen. Chlor und Brom ver-
ildung von chlor- und bromhaltigen Substitutionsproducten der salicyligen
lie Stelle der letzteren in der complexen gepaarten Verbindung beibehalten.

Populin.

ist nebst Salicin in der Rinde und den Blättern der Pappel (*Popu-*
thalten. Nachdem man den wässrigen Auszug der Rinde mit Blei-
at, entfernt man das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasser-
tet, filtrirt durch Thierkohle, lässt das Salicin auskrystallisiren und

Kochen mit Magnesiahydrat und Wasser in Benzoësäure und Helicin zerfällt, bei der Behandlung mit stärkern Alkalien dagegen, und ebenso mit verdünnten Mineralsäuren in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker sich spaltet. Aus allen diesen geht hervor, dass Populin eine gepaarte Verbindung von Salicin mit Benzoësäureanhydrid ist = $C^{26}H^{18}O^{14}, C^{14}H^{5}O^{3}$.

Phlorhizin. Das Phlorhizin wird mittelst schwachen Weingeistes aus der Wurzelrinde (daher der Name) des Aepfelbaumes und anderer Species derselben Familie ausgezogen. Es bildet feine, farblose, seidenglänzende Nadeln, ist in Weingeist, Aether und kochendem Wasser sehr löslich, viel weniger dagegen in kaltem (1 : 1000), schmeckt bittersüsslich. Die concentrirte Auflösung oder auch die trockenen Krystalle werden durch Chlorkalklösung intensiv orange, durch Eisenoxydlösung braunroth, beim Erwärmen damit violett gefärbt. Die empirische Formel für die Zusammensetzung des krystallisirten Phlorhizins ist $4HO, C^{42}H^{24}O^{20}$. Durch mehrtägige Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Zucker und Phloretin ($C^{30}H^{14}O^{10}$), ein süssschmeckender, in Wasser sehr wenig löslicher, krystallisirbarer farbloser Stoff. Mit Wasser befeuchtet und der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Ammoniak ausgesetzt, absorbirt das Phlorhizin Sauerstoff und Ammoniak und verwandelt sich, unter gleichzeitiger Bildung von secundären Producten, in Phlorhizeïn (nämlich: $C^{42}H^{24}O^{20} + 2NH^{3} +$ [illegible] $= C^{42}H^{30}N^{2}O^{26}$), welches in Wasser für sich allein mit rother, in ammoniakalischem Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Die Lösung wird unter dem Einfluss desoxydirender Körper entfärbt, nimmt aber an der Luft die blaue Farbe wieder an.

Arbutin. Arbutin. Wird die wässerige Abkochung der Blätter der Bärentraube (*Arctostaphylos Uva Ursi*) mit Bleizuckerlösung gefällt und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt, durch Schwefelwasserstoffgas vom überschüssigen Bleioxyd befreit und dann zur Syrupsdicke verdunstet, so scheidet sich Arbutin in sternförmig gruppirten Prismen aus. Es ist farb- und geruchlos, von bitterm Geschmack, in kochendem Wasser sehr, in kaltem weniger löslich, in Weingeist ebenfalls löslich, sehr wenig in Aether. Die Lösungen reagiren neutral, werden durch Metallsalze nicht gefällt und geben mit schwefelsaurem Kupferoxyd und überschüssigem Kali eine dunkelblaue Lösung, aus welcher in der Wärme kein Kupferoxydul sich ausscheidet. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $HO, C^{24}H^{16}O^{14}$ (Strecker). Mit Wasser und Emulsin in Berührung und ebenso beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es unter Aufnahme

Arctuvin. von 2 Aequivalenten Wasserelementen in Traubenzucker und Arctuvin ($C^{12}H$ [illegible] welches nach Strecker mit dem Hydrochinon identisch ist.

Aesculin. Aesculin findet man in der Rinde der Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum*), daher der Name. Behufs seiner Gewinnung wird die Abkochung der Rinde mit Bleizuckerlösung gefällt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, dann nach Abscheidung des Schwefelbleies zur Krystallisation verdunstet. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, von schwach bitterm Geschmacke, in kaltem, viel reichlicher in kochendem Wasser löslich; von kochendem Weingeist bedarf es 24 Theile zur Lösung, in Aether ist es unlöslich. Die wässerige Lösung ist bei durchfallendem Lichte farblos, bei auffallendem Lichte ist sie schön blau gefärbt und schillernd; und diese Erscheinung ist selbst noch bemerkbar, wenn 1 Theil Aesculin in $1^1/_2$ Million Theilen Wasser gelöst ist, daher auch der frühere Name Polychrom (auch Schillerstoff); Säuren heben die Erscheinung auf, Alkalien rufen sie wieder hervor. Die Zusammensetzung des bei + [illegible] getrockneten Aesculins entspricht der empirischen Formel $C^{42}H^{24}O^{26}$, aus seinem Verhalten gegen Fermente und gegen verdünnte Säuren geht aber hervor, dass es Zucker als Paarling enthält, denn es zerfällt mit diesen in der Wärme digerirt in Zucker und einen anderweitigen krystallisirbaren Stoff, welcher Aesculetin genannt worden ist, und dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $2HO, C^{18}H$ [illegible] entspricht. Es bildet farblose Krystallblättchen oder Nadeln, löst sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, reichlich in alkalihaltigem Wasser zu einer gelben Flüssigkeit, welche auf Zusatz einer Säure unter Ausscheidung des unveränderten Aesculetins wieder farblos wird.

§ 113. Noch giebt es mehrere **uneigentliche Zuckerarten**, **Saccharoïde**, d. h. Körper, welche nur bezüglich ihres süssen Geschmackes mit dem Namen Zucker bezeichnet werden, in ihrer quantitativen Zusammensetzung und ihren übrigen Eigenschaften aber wesentlich davon abweichen. Namentlich enthalten sie eine überwiegende Menge Wasserstoff, sind also keine Kohlenhydrate, und gehen nicht in die weinige Gährung über. Von den dahin gehörenden Substanzen sind einige wegen ihres Vorkommens in arzneilichen vegetabilischen Stoffen von pharmaceutischem Interesse, so der **Mannazucker**, der **Wurzelzucker** und der **Eichelzucker**. Uneigentliche Zuckerarten.

Der **Mannazucker** oder **Mannit**, = $C^{12}H^{14}O^{12}$ oder $2HO, C^{12}H^{12}O^{10}$, ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, findet sich aber hauptsächlich in dem Safte von *Ornus europaea* und *rotundifolia*, welcher freiwillig aus dem Stamme ausfliesst und im eingetrockneten Zustande die officinelle Manna ausmacht, worin ungefähr $^3/_4$ Mannit enthalten ist. Der Mannazucker entsteht auch aus dem gewöhnlichen Zucker bei der sogenannten schleimigen Gährung, und findet sich daher zuweilen im gegohrenen Safte der Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln und des Spargels vor. — Am leichtesten und reinsten erhält man ihn aus der *Manna canellata*, wenn man diese mit kochendem starken Weingeist auszieht. Beim Erkalten der filtrirten Auflösung sondert er sich, da er in kaltem Weingeiste nur wenig löslich ist, in nadelförmigen Krystallen aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus wässriger Lösung reinigt. Das Mannit ist in 5 kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser löslich, die Lösung geht mit Hefe nicht in weinige Gährung über, ist ohne Einfluss auf das polarisirte Licht, vermittelt zwar die Lösung des Kupferoxydhydrats in alkalischer Lauge, reducirt es aber nicht zu Oxydul. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Schwärzung aufgenommen, durch mässig concentrirte Salpetersäure wird es zu Oxalsäure oxydirt, durch concentrirteste Salpetersäure in eine explodirende Nitroverbindung (Nitromannit vgl. d. A.) übergeführt. — Durch allmäliges Erhitzen bis auf 200°, schmilzt Mannit, verliert 2 Aequivalente Wasserelemente in der Form von Wasser und geht in einen neuen Körper über, welcher **Mannitan** (vielleicht Mannitanhydrid) genannt worden. Dieses ist eine süsse, syrupige, in Wasser und Weingeist sehr lösliche Substanz, welche bei längerer Berührung mit Wasser wieder zu Mannit wird. Mannit.

Der **Wurzelzucker** oder das **Glycyrrhizin**, = $C^{16}H^{12}O^{6}$, ist in vielen Wurzeln, besonders aber in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*) und dem daraus bereiteten Lakritzensafte enthalten. Es wird erhalten, wenn man eine Abkochung der Wurzel mit mässig verdünnter Schwefelsäure fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit starkem Weingeist auszieht, die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, filtrirt und abdampft, oder wenn der wässerige Auszug mit Bleiessig gefällt, der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und der Abdampfrückstand wiederholt mit starkem Weingeist ausgezogen wird. Nach dem Verdunsten des Weingeistes bleibt das Glycyrrhizin in Gestalt einer amorphen gelben Masse zurück, welche zerrieben ein hellgelbes glänzendes Pulver darstellt. Es ist in Wasser, besonders kochendem, und in starkem Weingeist, nicht aber in Aether löslich. Die Lösung schmeckt widerlich süss, reagirt sauer. Es verbindet sich mit Säuren zu unlöslichen, mit Alkalien zu löslichen Zusammensetzungen, ist nicht gährungsfähig. (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. LIX. S. 221.) Glycyrrhizin.

Der **Eichelzucker** oder **Quercit**, $C^{12}H^{12}O^{10}$, findet sich, wie der Name andeutet, in den Früchten der Eiche. Behufs seiner Gewinnung wird die wässerige Abkochung zur Beseitigung der Gerbsäure mit Kalk behandelt, die abfiltrirte Flüssigkeit dann, um den gährungsfähigen Zucker zu entfernen, mit Hefe versetzt, ausgähren gelassen, endlich abermals filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Der Eichelzucker krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 235° und sublimirt zum Theil unzersetzt. Er ist in Wasser und Weingeist löslich, er erleidet in wässeriger Lösung durch Fermente keine Veränderung, reducirt Kupferoxyd nicht zu Kupferoxydul, wird durch Schwefelsäure nicht geschwärzt, durch Salpetersäure in Kleesäure übergeführt, verbindet sich mit Baryt zu $BaO, C^{12}H^{12}O^{10}2HO$. Quercit.

Zu den uneigentlichen Zuckerarten gehört ebenfalls der sogenannte Oel-zucker oder das Glycerin, welches in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung genommen worden. Es ist ein Product der Verseifung, daher im Zusammenhang mit dieser abgehandelt (vgl. § 125).

b) Gummi.

Gummi. § 114. Die Gummiarten kommen ausschliesslich in Pflanzen vor, in deren Safte sie sich aufgelöst finden, und zwar in manchen in so grosser Menge, dass eine concentrirte Lösung davon aus gesprungenen oder verletzten Stellen der Rinde ausfliesst und an der Luft zu tropfenförmigen amorphen Massen eintrocknet, in welcher Form sie nun ohne weitere Vorbereitung in den Handel kommen und theils von der Gegend, theils von der Pflanze, woher sie abstammen, benannt werden. So liefern verschiedene Arten der Gattung *Acacia* das arabische und Senegalgummi, der Gattung *Cerasus* das Kirschgummi, der Gattung *Prunus* das Pflaumengummi, der Gattung *Astragalus* das Traganthgummi, deren specielle Verschiedenheiten wesentlich durch fremde, theils anorganische (besonders phosphorsaure Erdsalze), theils organische Einmengungen (besonders Stärkemehl), von denen sie entweder gar nicht oder nur höchst unvollkommen getrennt werden können, bedingt werden. Von ähnlicher Art sind auch

Pflanzenschleim. die sogenannten Pflanzenschleime, welche in vielen Pflanzen den Hauptbestandtheil gewisser Theile derselben ausmachen, so der Samen von *Plantago Psyllium*, Flohsamen, *Pyrus Cydonia*, Quittenkörner, *Linum usitatissimum*, Leinsamen, der Wurzel von *Althaea offic.* und der Orchisarten, welche den Salep liefern u. s. w.

Die wenigsten fremden Einmengungen enthält das sogenannte arabische Gummi, und es ist daher dieses am geeignetsten zur Darstellung von möglichst chemisch-reinem Gummi, was durch Auflösen in Wasser, Versetzen der filtrirten Lösung mit etwas Salzsäure und Fällen mit Weingeist geschieht. Das reine Gummi hat, bei 130° getrocknet, die Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^{10}$, ist eine geruch-, geschmack- und farblose amorphe, durchscheinende Masse von glasigem Bruche, in Wasser sehr löslich zu einer zähen, klebenden Flüssigkeit, welche den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt, durch Iodlösung keine Färbung erfährt, durch Weingeist in dicken, weissen Flocken gefällt wird, die Auflösung des Kupferoxydhydrats in alkalischen Flüssigkeiten und dessen Reduction zu Oxydul nicht vermittelt, und, mit Hefe versetzt, nicht in weinige Gährung übergeht. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Gummi allmälig in Schleimzucker, durch Salpetersäure zunächst in Schleimsäure (S. 182), welche daher den Namen hat, dann in Kleesäure verwandelt. — Wesentlich verschieden vom natürlichen Gummi ist das Stärkegummi, wovon im folgenden Abschnitt die Rede ist.

c) Stärkemehl.

Stärkemehl. § 115. Stärkemehl = $C^{12}H^{10}O^{10}$. Wenn man Kartoffeln auf einem Reibeisen zerreibt, den aus zerrissenen Zellen bestehenden Brei auf ein Sieb wirft und mit Wasser wäscht, so fliesst dieses anfänglich milchig trübe, dann heller und endlich ganz hell ab. — Macht man Weizenmehl zu einem steifen Teige an, bindet denselben in ein grobes Tuch und k

hn unter einem Wasserstrahl, so beobachtet man dieselbe Erscheinung, dauert es viel länger, bis man den Teig soweit ausgewaschen hat, das Wasser zuletzt klar abfliesst. Aehnlich verhält es sich mit Erb- Bohnen, Linsen, unreifen Aepfeln, vielen Wurzeln, dem Mark der nen u. s. w. Lässt man die trübe Flüssigkeit ruhig stehen, so bildet bald auf dem Boden der Gefässe ein weisser Absatz, der nach län- m Stehen sich so fest zusammensetzt, dass die überstehende mehr oder ler klare Flüssigkeit ohne Mühe abgegossen werden kann. Der so er- ene Bodensatz besteht nun im Wesentlichen aus dem, was man ge- nlich Stärkemehl, Satzmehl, Amylum (von *α priv.* und *μύλον*, le, also ohne Mühle gewonnenes Mehl) nennt, welches zwar in den ge- iten Pflanzentheilen in ganz besonderer Menge sich vorfindet, ausser- aber auch zu irgend einer Vegetationszeit keinem andern Theile irgend r Pflanze fehlt.

Stärkemehl verschiedenen Ursprungs.

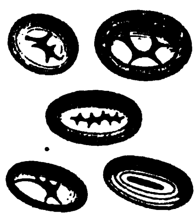
Das Stärkemehl erscheint meistens in Gestalt mikroskopischer rund- r oder ovaler Körner von sehr verschiedener Form und Grösse (vgl. 89), je nach der Pflanze, in welcher es vorkommt, zwischen $^1/_{600}$

Fig. 89.



$^1/_{60}$ Linie (Kartoffelstärke) wechselnd. Diese Körper sind nicht gleich- durch die ganze Masse, sondern sie werden durch schalenartig über- nder liegende Schichten gebildet, welche von Innen nach Aussen an te und Festigkeit zunehmen. Im Innern, aber keineswegs immer im rum dieser Körner, und nur dem bewaffneten Auge sichtbar, zeigt sich dunkler Punkt, um welchen jene Schichtung geordnet ist; derselbe durch eine kleine Höhle gebildet, welche bei dem unausgetrockneten mit Flüssigkeit, bei dem völlig ausgetrockneten mit Luft gefüllt ist. manchen Stärkemehlarten, besonders denen der Hülsenfrüchte, ziehen beim Austrocknen die innern sehr wasserreichen Schichten stark zu- en, zerreissen und die innere nun mit Luft erfüllte Höhle erscheint

Fig. 90.



dann unregelmässig sternförmig (Fig. 90). Je nach ihrer Abstammung bieten die einzelnen Stärkemehlarten, wie schon erwähnt, in Bezug auf absolute Grösse und Form der einzelnen Körner, ferner rücksichtlich der verschiedenen Dicke und Cohärenz der einzelnen Schichten, des dadurch bedingten grösseren oder geringeren Widerstandes, welchen sie der auflösenden Wirkung gewisser Agentien, besonders alkalischer Flüssigkeiten, entgegensetzen, und endlich bezüglich der Quantität und Qualität der fremden proteïn-, fett- und wachsartigen Stoffe und Hülsenreste, welche sie einschliessen, gewisse constante Abweichungen untereinander dar, daher auch die unterschiedenen Benennungen: Kartoffelstärke, Fig. 89, *a*, Weizenstärke *b*, Sagostärke *c*, und *c'* Marantastärke oder Arrow-root, *d* Maisstärke, *e* Bohnenstärke, Fig. 90, u. s. w., und die Möglichkeit, dass dieselben theils mikroskopisch, theils chemisch (verdünnte Alkalien, Salzsäure, Iodwasser) unterschieden werden können.

Allgemeine Eigenthümlichkeiten des Stärkemehls.

Wie verschieden aber auch die berührten Verhältnisse sind, so werden doch die Stärkemehlarten im Allgemeinen, ausser durch die ähnliche organische Structur, im reinen Zustande noch durch den gemeinsamen Besitz folgender Eigenschaften charakterisirt: Mangel an Geruch und Geschmack, Unlöslichkeit in Weingeist und kaltem Wasser, Fähigkeit, mit heissem Wasser aufzuquellen und eine Mischung zu liefern, welche beim Erkalten kleisterartig gelatinirt und durch Berührung mit Iod eine dunkelblaue Färbung erhält. Durch eine bis 200" gesteigerte Erwärmung, ebenso durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser unter zuweiligem Ersatze des verdampfenden Wassers, und noch leichter, wenn die Kochung unter höherem Drucke, also bei einer 100° übersteigenden Temperatur stattfindet, oder wenn dem Wasser eine gewisse Quantität eine Mineralsäure oder Kleesäure zugesetzt worden, wird das Stärkemehl in Wasser vollkommen löslich und verliert die Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatiniren. Durch fortgesetzte Einwirkung derselben Mittel wird es endlich in eine gummige (Stärkegummi) und zuletzt in eine zuckerige Substanz (Stärkezucker) übergeführt. Die anfangs dunkelblaue Färbung der Flüssigkeit durch Iodlösung wird allmälig violett, dann weinroth, bis zuletzt keine Reaction mehr stattfindet. — Mässig verdünnte Salpetersäure, mit Stärkemehl erhitzt, oxydirt es zunächst zu Zuckersäure, dann zu Kleesäure; concentrirteste Salpetersäure verwandelt es in eine explosive Nitroverbindung (Xyloidin). Essigsäure ist ohne Wirkung, ebenso Ammoniak, dagegen machen verdünnte Auflösungen von Kali- und Natronhydrat das Stärkemehl aufquellen und lösen es endlich ganz auf, jedoch, wie schon erwähnt, eine Art leichter als die andere, so z. B. Kartoffelstärke in viel kürzerer Zeit als Weizenstärke, worauf sich auch eine Methode zur Erkennung einer Beimengung der ersteren zur letzteren oder auch zum Weizenmehl gründet.

Umwandelung des Stärkemehls durch Diastase.

Aehnlich der Wirkung der Wärme und verdünnter Mineralsäuren auf das Stärkemehl ist die Wirkung der Diastase, eines eiweissartigen, beim Keimen der Getreidearten aus dem Kleber sich bildenden Fermentkörpers, wovon 1 Theil im Stande ist, die Auflösung von 2000 Theilen Stärkemehl in Wasser und deren successive Umwandlung in Gummi und Zucker zu

kegummi wird für technische Zwecke im grossen Maassstabe dar- | Stärkegummi.
ührt im Handel je nach der Bereitungsweise verschiedene Namen,
Stärke, Leiocom, wegen seiner Anwendung zum Appretiren (Glatt-
Gewebe, Dextrin, weil es mehr als irgend eine andere Substanz
en Lichtstrahl nach rechts dreht. Gegen alkalische Kupferoxyd-
verhält sich das Stärkegummi wie Schleimzucker, giebt auch mit
keine Schleimsäure, und ist in schwachem Weingeist löslich. Die
ung wird durch Iod weinroth gefärbt. — Auch krümeliger Stärke-
n Grossen bereitet und wird nicht selten betrügerischer Weise dem
arinzucker, welchem er an Süssigkeit weit nachsteht, beigemischt.
dies am besten mittelst Iodlösung, indem der Zuckerumwandlungs-
elten bis zum Aufhören aller Reaction, welche aber bei reinem, vom
der Runkelrübenzucker abstammenden Farinzucker niemals eintritt,
rden. — Der Malzsyrup ist ein Gemisch aus Stärkegummi und Stärke-

---

tiges Stärkemehl, wie z. B. alles Getreidemehl, erleidet, wenn es mit | Der Vorgang bei der Brotbereitung.
em steifen Teig angerührt innerhalb einer mässigen Temperatur sich
sen wird, eine allmälige Umwandlung. Ein Theil wird durch die
nde Wirksamkeit des Kleber zu Gummi und Zucker, welcher letz-
vieder der weinigen Gährung verfällt, wobei durch das sich ent-
lensäuregas ein Aufquellen (sogenanntes Gehen) der Masse veran-
ie äussere Luft, nun in die poröse Masse eindringend, ruft auf Ko-
geistes die Bildung von Essigsäure hervor, zugleich entsteht auch
l die Masse wird sauer. Man nennt sie nun Sauerteig. Wird der
ie saure Gährung in merklicher Weise eingetreten oder so wie sie
beginnt, mit frischem Mehl durchknetet, so beginnt in diesem von
mmi- und Zuckerbildung, aber viel rascher, und darauf die weinige
Teig wird durch und durch porös und dies noch mehr, wenn er
r hohen Temperatur ausgesetzt wird, wodurch gleichzeitig der grös-
noch unverändert vorhandenen Stärkemehls zu Gummi wird. Auf
dieser Umwandlungen beruht die Brotbereitung und auf einzelnen
schon erwähnt, die Bereitung des Stärkegummi's, Stärkezuckers,
Branntweinfabrication.

---

ntlichen Stärkemehl nahe verwandt ist das Inulin (Alantstärke) | Inulin.
enin (Flechtenstärke). Das erstere ist besonders in den knolligen
Wurzeln vieler Pflanzen aus der Familie der Compositen enthal-
Wurzel von *Inula Helenium* (daher der obige Name), in den Knollen

Lichenin.

verändert, geht aber bei lange andauerndem Kochen mit Wasser und weit schneller, wenn diesem etwas von einer Säure zugesetzt wird, in Gummi und Zucker über. — Lichenin oder Flechtenstärke nennt man die Intercellularsubstanz mancher Flechten, besonders aber des sogenannten isländischen Mooses (*Cetraria islandica*), welche beim Auskochen der Flechte mit Wasser aufgelöst wird und eine beim Erkalten gelatinirende Flüssigkeit (Moos-Gelée) liefert, indem die aufgelöste Stärke sich in einem sehr aufgequollenen Zustande abscheidet. Dadurch, dass man die heisse Lösung mit Weingeist vermischt, welcher die Flechtenstärke als einen farblosen Niederschlag ausfällt, während die meisten fremden Einmengungen welche gleichzeitig mit der Stärke vom Wasser gelöst wurden, in Auflösung zurückbleiben, kann man die letztere ziemlich rein erhalten. Sie bildet nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen eine gelbliche, fast geschmacklose Masse, welche in kaltem Wasser aufquillt, sich aber nicht löst. Von kochendem Wasser wird sie zu einer schleimigen Flüssigkeit aufgelöst, die nach dem Erkalten eine farblose, mehr oder weniger durchscheinende Gallert bildet. Zur Bildung einer ziemlich consistenten Gallert reicht 1 Th. Stärke auf 23 Th. Wasser aus. Durch lange andauerndes Kochen wird die gelatinirende Eigenschaft vermindert, indem hierbei eine allmälige Umwandlung in Gummi und Zucker vor sich geht. Ein Zusatz von Säure zum Wasser beschleunigt solche Umwandlung sehr. Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Flechtenstärke zu Zucker- und Kleesäure. Von Kaliflüssigkeit wird sie leicht gelöst und aus solcher Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Iod färbt die wässerige Lösung der Flechtenstärke grün oder, wenn vollkommen rein, blau.

d) Zellensubstanz.

Die Zellensubstanz.

§ 116. Zucker, Gummi, Stärkemehl sind Inhaltsbestandtheile der Pflanzenzellen; die eigentliche Substanz der letzteren aber, d. h. die Materie, woraus die eigentliche Zellenwand besteht, wird Zellensubstanz oder Cellulose genannt. Sie ist das allgemeinste Material für die pflanzlichen Elementarorgane, die Zellen, deren mannigfaltig gestaltete Verzweigung und Gruppirung zu grösserer, mehr oder weniger dichter Masse das Zellengewebe darstellt, welches ein unumgänglicher Bestandtheil aller Pflanzen und ihrer Theile ist, deren Skelett es bildet, deren Form es bestimmt und deren so verschiedenartige ökonomische und technische Verwendung zu den verschiedenen Holzarbeiten, zu Geweben und zu Papier es bedingt.

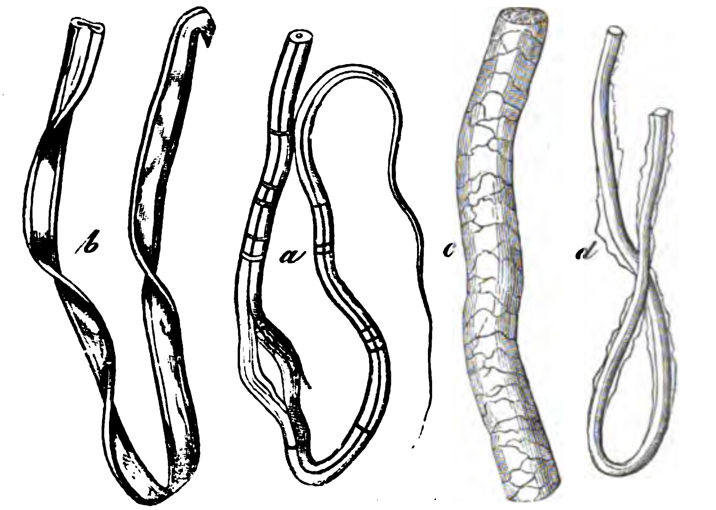
Deren Darstellung im reinen Zustande.

Die reine Cellulose, welche man am besten durch successive Behandlung von alter Leinwand, Baumwolle, Papier mit warmer verdünnter Kalilauge, kalter verdünnter Salzsäure, Ammoniak, Wasser, Weingeist und Aether, um alle an den Zellenwänden abgelagerten, fremden, anorganischen und organischen Materien zu entfernen, erhält, besteht in 100 Theilen aus 44,44 Kohlenstoff, 6,18 Wasserstoff und 49,38 Sauerstoff, was der empirischen Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ entspricht und mit der Zusammensetzung des Gummi's und Amylums übereinstimmt. Sie ist weiss, durchscheinend, zähe, biegsam und elastisch, quillt beim Feuchtwerden stark auf und zieht sich beim Austrocknen wieder zusammen, widersteht der Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien, sogar in der Wärme, wird aber durch eine Auflösung von Kupferoxydhydrat in Salmiakgeist allmälig zu einer klaren blauen Flüssigkeit aufgenommen, die sich, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden, filtriren lässt. Uebersättigt man die filtrirte Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt ganz das Ansehen von feuchtem Thonerdehydrat besitzt, und sich bei näherer Prüfung als zwar desorganisirte, aber in ihrer chemischen

Verschiedene Arten organischen Gewebes.

Werkzeug zu solcher Unterscheidung. Es erscheinen nämlich bei einer 300fachen Vergr rung die leinen Fäden stets als lange, fast dichte Röhrchen mit einem engen hohlen

Fig. 91.



in der Mitte (Fig. 91) (*a*), die baumwollenen Fäden dagegen als mehr flache, bandförmige Cy mit einem weiten hohlen Kanal, häufig einem Pfropfenzieher ähnlich gewunden (*b*). Die W faser ist viel dicker und ihre Oberfläche mit zarten, dünnen Schüppchen bedeckt (*c*). Die S fäden sind ganz fein, vollkommen stielrund, glatt und ohne Höhle und nur hin und w hängt ihnen, wenn ungeschält, eine kleine Menge fremder Substanz an, die oft einen sch Rand an beiden Seiten bildet (*d*).

Umwandelung der Cellulose durch Salpetersäure.

Durch Salpetersäure von mässiger Concentration (1,26—1,30) die Cellulose bei längerer Einwirkung vollständig zerstört; es entsteht pulverige Masse, die sich bei fortgesetzter Behandlung mit neuen Sä portionen grösstentheils in Korksäure ($HO, C^8H^6O^3$), so genannt, we zunächst bei Behandlung der Korksubstanz*) mit Salpetersäure entd wurde, und Kleesäure verwandelt. Kurze Zeit (10—15 Minuten) höchst concentrirter Salpetersäure ($HO NO^5$) oder mit einem Gemisch 1 Th. concentrirter Salpetersäure von 1,40 und 2 Th. conc. Schwefels von 1,840 in Berührung gelassen, wird sie mit Beibehaltung der Stru unter Ausscheidung von Wasserelementen, welche als Wasser an die Sc felsäure oder einen Theil der Salpetersäure, wenn diese allein angew wurde, treten, und unter Aufnahme von Untersalpetersäure (NO^4) in sogenannte Nitroverbindung (Nitrocellulose) verwandelt, nämlich:

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 3HONO^5 + 3HOSO^3 = C^{12}H^7(NO^4)^3O^{10} + 3(3HO,SO^3).$$

Da diese Umwandelung am leichtesten und vollständigsten mit derjenigen von Cellulose vor sich geht, welche man Baumwolle nennt, so wird diese i

*) Die Korksubstanz ist keineswegs, wie man früher glaubte, identisch mit de lulose, unterscheidet sich vielmehr von dieser wesentlich sowohl in der quantitativen Z mensetzung, als auch im chemischen Verhalten. Sie ist weit kohlenstoff- und wasse reicher, daher sauerstoffärmer, und wird durch conc. Schwefelsäure weit langsamer ang fen, durch verdünnte Salpetersäure dagegen viel leichter oxydirt.

Nitrocellulose oder Schiessbaumwolle.

...ist auch fast ausschliesslich zur Darstellung von Nitrocellulose (Nitroxyl, Pyro-...l) benutzt. Sie wird zuvor von allen fremden Einmengungen (Samen u. dgl.) ...reinigt und darauf portionsweise in das Säuregemisch eingetragen, so viel als ...es aufzunehmen vermag. Nach einer Digestion von 5, 10—15 Minuten wird ...r mittelst eines Porcellan- oder Platinspatels herausgenommen, in einem Porcel-...trichter abtropfen gelassen, dann wiederholt mit Wasser ausgewaschen, wobei ...zt dem Wasser etwas Salmiakgeist zugesetzt werden kann, ausgedrückt und ...trocknet. Die Ausbeute wird von 4 Th. reiner, trockener Baumwolle $6^1/_2$—7 ...h betragen. Die auf diese Weise gewonnene Nitrocellulose lässt sich im An-...n kaum von gewöhnlicher Baumwolle unterscheiden, ist aber durch die Eigen-...aft ausgezeichnet, bei der leisesten Berührung mit einem glimmenden Körper, ...so auch durch heftige Schläge zu explodiren, d. h. eine von Feuererscheinung ...leitete plötzliche Zersetzung zu erleiden, deren Producte Kohlensäuregas, Koh-...oxydgas, Stickgas, Stickoxydgas und Wasserdampf sind, welche im Entstehungs-...mente eine ausserordentliche Wurfkraft ausüben. Daher auch die Benennung: ...Schiessbaumwolle." Für sich allein in dichtverschlossenen Gefässen aufbewahrt, ...leidet die Schiessbaumwolle eine allmälige Zersetzung, wobei der leere Theil des ...fässes mit rothen salpeterigen Dämpfen sich anfüllt. Dieser Selbstzersetzung ...auch die in grösseren Massen zusammengepresste Schiessbaumwolle unterwor-..., wobei im Innern der Masse die Temperatur allmälig sich so weit steigern ...n, dass dadurch eine plötzliche Explosion der ganzen Masse veranlasst wird. ...es ist denn auch im Wesentlichen mit der Grund, dass man von der Anwen-...g der Schiessbaumwolle bei Feuerwaffen anstatt des Schiesspulvers Abstand ...nommen, obwohl die Wurfkraft der ersteren die des Schiesspulvers bei glei-...m Gewichte um das Vierfache übertrifft.*) Lässt man bei 100° eine gesättigte ...ung von Eisenchlorür auf Schiessbaumwolle einwirken, so nimmt die Flüssig-...t eine dunkele Färbung an und reines Stickoxydgas entwickelt sich; nach be-...deter Gasentwickelung hat man gewöhnliche Baumwolle, mit Eisenoxyd im ...mengt, welches durch Salzsäure ausgezogen werden kann (Béchamp). Der Vor-... lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$C^{12}H^7(NO^4)^3O^{10} + 18FeCl + 3HO + Aq. =$$
$$C^{12}H^{10}O^{10} + 6Fe^2Cl^3 + 3Fe^2O^3 + 3NO^2 + Aq.$$

Bereitung von Schiessbaumwolle behufs der Verwendung zu Collodium.

Die Schiessbaumwolle ist in weingeisthaltigem Aether löslich. Die Lösung ist ...ter dem Namen **Collodium** bekannt; es ist eine dickliche durchsichtige Flüs-...keit, die, auf eine Fläche ausgebreitet, den Aether rasch verdunsten lässt und ...e feste, durchsichtige, vom Glase sich leicht ablösende, für Wasser undurch-...dringliche Haut zurücklässt. Daher auch die Anwendung dieser Lösung in der ...rurgie, Photographie, zur Verfertigung von Luftballons u. s. w. Nicht jede ...Schiessbaumwolle ist übrigens in Aether in solchem Grade löslich, dass sie zur ...Bereitung von Collodium benutzt werden kann. Manche im Uebrigen sehr explo-...sive Baumwolle wird von Aether gar nicht oder nur in sehr unbedeutender Menge ...aufgenommen. Ein Verfahren, nach welchem fast immer eine nach beiden Rich-...tungen hin taugliche Schiessbaumwolle erzielt wird, ist folgendes: Man übergiesst ...einer Porcellanmensur 20 Th. gepulverten Salpeter mit 36 Th. englischer Schwe-...felsäure des Handels, rührt mit einem massiven Glasstabe oder Porcellanspatel, ...s der Salpeter zergangen ist, lässt die Mischung bis auf etwa 50° C. erkalten, ...trägt dann 1 Th. gereinigte Baumwolle in dieselbe ein, arbeitet diese gut durch, ...deckt dann das Gefäss mit einer Glasplatte und lässt das Ganze bei etwa 28—30° ...gefähr 24 Stunden lang stehen. Wenn nach Verlauf dieser Zeit das Gemenge ...erstarrt sein sollte, so dass es nicht gut aus dem Gefässe herauszubringen, so ...t man letzteres in heisses Wasser, schüttet dann den Inhalt in einen porcel-...lanenen durchlöcherten Filtrirtrichter, hängt diesen in einem mit Wasser gefüllten ...Topfe auf, so dass das Wasser den Inhalt des Trichters bedeckt, und lässt ruhig ...hen. Nach einiger Zeit ist alles Salz aufgelöst; man nimmt den Trichter her-..., ersetzt das Wasser durch frisches, wiederholt dieses noch einige Male bis ...m Aufhören der sauren Reaction, und behandelt schliesslich noch mit siedendem

* Das von den Entdeckern der Schiessbaumwolle, R. Böttger und Schönbein, zum ...ke der Verwendung anstatt des Schiesspulvers angefertigte Präparat soll jedoch frei von ...n erwähnten Uebelständen sein. Das Verfahren ist indess noch Geheimniss.

In den Pflanzentheilen, welche Pectose enthalten, findet sich zugleich ein eigenthümlicher Stoff vor, welcher zum Pectin in ähnlicher Weise sich verhält, wie Diastas zum Amylum. Er besitzt nämlich die merkwürdige Eigenschaft, das Pectin in kurzer Zeit in einen gelatinösen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper zu verwandeln. Man nennt diese Erscheinung die Pectingährung; sie tritt am schnellsten ein bei einer Temperatur von ungefähr 30°. Das die Pectingährung hervorufende Ferment hat den

Pectase.

Namen Pectase erhalten. Beim Vermischen des Saftes frischer Mohrrüben mit starkem Weingeist wird es niedergeschlagen und kann auf diese Weise isolirt erhalten werden. Durch Siedehitze wird es, wie die meisten Fermente, unwirksam. Das unmittelbare Product der Einwirkung von Pectase auf Pectin ist übrigens nicht die oben erwähnte Pectinsäure, son-

Pectosinsäure.

dern zunächst ein Mittelglied zwischen beiden, Pectosinsäure genannt. Sie ist, wie die Pectinsäure in kaltem Wasser unlöslich, aber löslich in kochendem, was mit dieser nicht der Fall ist; die heissbereitete Lösung gelatinirt beim Erkalten. Im weiteren Verlaufe des Gährungsprocesses, dem die Pectosinsäure, ihre Entstehung verdankt, geht sie allmälig in Pectinsäure über. Die Zusammensetzung der Pectosinsäure wird ausgedrückt durch die empirische Formel $C^{32}H^{21}O^{29}$, die der Pectinsäure durch $C^{32}H^{20}O^{28}$.

Para- und Metapectin.

Lässt man eine wässerige Pectinlösung mehrere Stunden lang sieden, so entsteht Parapectin, welches durch Kochen mit sehr verdünnten Säuren in Metapectin übergeht. Pectin, Parapectin und Metapectin haben dieselbe Zusammensetzung, sind aber durch gewisse constante abweichende Reactionen unterschieden. — Lässt man Pectinsäure, gleich viel ob frei oder an Alkalien gebunden, längere Zeit mit Wasser kochen, so erleidet sie eine Umwandlung; sie wird zu Parapectinsäure, welche in Wasser leicht löslich ist, auf Lackmuspapier entschieden sauer reagirt und deren Zusammensetzung in den bei 150° getrockneten Salzen der empirischen Formel $C^{24}H^{15}O^{21}$ entspricht.

Eine Auflösung von Pectin, einige Tage sich selbst überlassen, wird sauer und ist dann nicht mehr durch Weingeist fällbar. Viel rascher noch erfolgt diese Veränderung des Pectins bei Gegenwart von Pectase oder in Berührung mit dem Fleische unreifer Früchte, oder wenn man es mit verdünnten Säuren oder mit etwas concentrirten alkalischen Flüssigkeiten kochen lässt. Aehnlich wie Pectin verhält sich auch unter gleichen Verhältnissen Pectinsäure und Parapectinsäure. Das Product der

Metapectinsäure.

Umwandlung ist Metapectinsäure genannt worden. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, nicht krystallisirbar, sehr sauer, fällt aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul, ist aber ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, eine Verbindung von 2 PbO mit einem der Formel $C^{8}H^{5}O^{7}$ entsprechend zusammengesetzten organischen Körper.

Fruchtgelée's.

Die im Vorhergehenden beschriebenen successiven Umwandlungen, welche die Pectose und das Pectin durch Einwirkung der Pectase und der Säuren erleiden und deren Ermittelung wir E. Frémy verdanken, geben Aufschluss über die Veränderungen, welche diese Substanzen sowohl beim Reifen der Früchte, als auch beim Kochen der Früchte zu Gelée's erfahren. Die Bereitung der Fruchtgelée's beruht bisweilen auf der Umwandlung der Pectose oder des Pectins in Pectinsäure durch Einwirkung der Pectase; meistens geht aber die Umwandlung nicht weit

Die Gruppe der nichtflüchtigen Fettstoffe und diesen verwandten Substanzen.

19. Im Pflanzen- und Thierkörper ausserordentlich verbreitet fin- eine Gattung von organischen Substanzen vor, welche vor Allem e Nichtmischbarkeit mit Wasser und die besondere Eigenthüm- die man Fettigkeit nennt, ausgezeichnet sind. In dem thierischen inden sie sich vorzugsweise im Zellengewebe, mangeln aber aus- n keinem Organe und kaum einer organischen Flüssigkeit. Aus können sie durch Ausschmelzen, aus letzterer durch Behandlung er, worin sie löslich sind, abgeschieden werden. Im Pflanzen- ind die Fettstoffe besonders reichlich enthalten in vielen Samen, pen, wo sie häufig die Stelle des Stärkemehls vertreten (z. B. otyledonen der Synantheren), und in dem den Samen umgeben- sche, z. B. in den Oliven, und werden gewöhnlich durch Auspres- nnen. Ihre Elementarbestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff rstoff; ersterer herrscht bei weitem vor (77 — 80 %), und der off ist immer in weit grösserer Menge vorhanden (10 — 12 %), vorhandene Sauerstoff zur Wasserbildung erfordert. Bei einer dem kt des Wassers nahen Temperatur sind sie ohne Ausnahme flüs- gewöhnlicher Temperatur ist der Aggregatzustand je nach der Art chung verschieden, worauf sich auch die verschiedenen Bezeich- Talg, Schmalz, Butter, Oel beziehen, deren man sich im ge- Leben zur Unterscheidung der natürlichen Fette bezüglich ihres lenen Cohäsionszustandes bedient. Sie sind ohne Ausnahme spe- ichter als Wasser; das spec. Gewicht selbst ist übrigens auch nd dasselbe Fett, Oel u. s. w. keine constante Grösse, sondern ht unerhebliche Schwankungen, und kann somit kein sicheres Cri- ür die Aechtheit darbieten, wie mehrfach angegeben worden ist. er sind die Fettstoffe unlöslich, aber mehr oder weniger löslich in Weingeist und Aether, mit Schwefelkohlenstoff sind sie in allen issen mischbar. Sie selbst lösen viele Stoffe auf, die im Wasser

Vorkommen der Fettstoffe.

Deren allgemeine Eigenschaften.

meisten Fällen eine deutlich wahrnehmbare Wirkung auf die Geruchs- und Geschmacksorgane aus, welche für manche Arten derselben specifisch ist, aber keineswegs dem Fette selbst, sondern fremden, schwierig zu entfernenden Gemengtheilen angehört. Dasselbe ist auch hinsichtlich der Färbung der Fall. Das sogenannte Raffiniren der als Leuchtmaterial benutzten Oele hat im Wesentlichen die Beseitigung mancher dieser, die Brennbarkeit und die Leuchtkraft beeinträchtigenden Einmengungen zum Zwecke. Das Mittel, dessen man sich mehrentheils hierzu bedient, ist mässig concentrirte Schwefelsäure theils für sich allein, theils in Verbindung mit Braunstein, mangansaurem oder chromsaurem Kali. — Sie sind in reinem Zustande vollkommen neutral, Ausnahmen rühren von einer bereits eingetretenen Veränderung her.

Eigenthümliches Verhalten der Fettstoffe an der Luft.

Mit der Luft in Berührung absorbiren die Fettsubstanzen langsam Sauerstoff und geben Kohlensäure aus, aber keineswegs in einer dem absorbirten Sauerstoff entsprechenden Menge. Bei in ausserordentlicher Weise vermehrter Berührung mit der Luft kann zuweilen die Sauerstoffabsorption so rasch vor sich gehen, dass in Folge der dabei entwickelten Wärme Selbstentzündung eintritt. Die flüssigen Fettsubstanzen (Oele, Thrane) zeigen hierbei noch die merkwürdige Verschiedenheit, dass während gewisse Arten derselben dabei zähe und klebrig werden, andere zu einer festen, zwar zähen, aber nicht klebrigen, durchscheinenden, in dünnen Lagen durchsichtigen Masse eintrocknen. Daher die Unterscheidung der fetten Oele in trocknende Oele (Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl, Ricinusöl, Thran) und in nichttrocknende Oele (Mandelöl, Olivenöl, Rüböl) und die Anwendbarkeit der ersteren zu Firnissen. Auch durch die verschiedene Wirkungsart der untersalpetersäurehaltigen Salpetersäure sind die nicht trocknenden Oele von den trocknenden unterschieden. Die nichttrocknenden Oele werden nämlich durch den Zusatz von 1 % solcher rothen salpetrigen Salpetersäure allmälig verdickt und so fest, dass man das Gefäss umwenden kann, ohne dass Oel herausrinnt, was darauf beruht, dass das nichttrocknende Oel unter solchen Verhältnissen in einen bei gewöhnlicher Temperatur starren Fettkörper umgewandelt wird, welchen man Elaidin genannt hat. Von der anhängenden Säure durch Waschen mit Wasser befreit, zeigt das Elaidin in Bezug auf die chemische Zusammensetzung keine Verschiedenheit von dem flüssigen Fette, woraus es entstanden. Die trocknenden Oele erleiden solche Verdickung und Umwandelung nicht, daher auch die Anwendung der rothen salpetrigen Salpetersäure, um zu prüfen, ob ein nichttrocknendes Oel mit einem trocknenden vermischt ist (Felix Boudet).

Elaidin.

Poutet, von dem diese Prüfungsweise ursprünglich herrührt und vorzugsweise zur Prüfung des Olivenöls benutzt wurde, wandte nicht unmittelbar rothe Salpetersäure an, sondern eine ohne Hülfe von Wärme bereitete Lösung von 6 Theilen Quecksilber in $7\frac{1}{2}$ Theilen Salpetersäure von 1,356 specifischem Gewicht und gebrauchte sie unmittelbar nach der vollständig erfolgten Auflösung des Quecksilbers. 12 Gewichtstheile des fraglichen Oels werden mit 1 Gewichtstheil dieser Lösung gemischt, während 2 Stunden 8—10 mal in gleichen Zwischenräumen geschüttelt und dann etwa 1 Tag stehen gelassen. Reines Olivenöl zeigt sich vollkommen hart, fest und klingend; wenn man mit einem Glasstäbchen leicht auf die Oberfläche klopft, die mit $\frac{1}{20}$ Mohnöl versetzten Proben erlangen höchstens Talgconsistenz, die mit $\frac{1}{10}$ Mohnöl vermischten Honig- oder Schmalzconsistenz.

Die mit den Namen Talg, Schmalz, Oel u. s. w. bezeichneten natür-hen Fettkörper sind übrigens keine homogenen Substanzen, sondern menge aus verschiedenen Fettarten, welche von einander sowohl in den eciellen physikalischen, als auch in den speciellen chemischen Eigenhaften mehr oder weniger abweichen und durch Anwendung verschiedeer theils mechanischer, theils chemischer Mittel mehr oder weniger vollommen von einander getrennt werden können. Einige von diesen verhiedenen Fettarten sind besonders sehr verbreitet und bilden die wesentchen Gemengtheile fast aller sowohl pflanzlichen als thierischen Fettibstanzen. Sie haben die Namen Stearin (von στεαρ, Talg), Margain (von μαργαρον, wegen des perlmutterähnlichen Aussehens), Palmitin, lein und Olin erhalten. Das Stearin waltet besonders in den Talgrten, das Margarin, ebenso Palmitin (weil es die Hauptmasse des von iner Palmenart, *Elais guyanensis*, abstammenden Palmöls ausmacht) in en halbweichen Fetten, das Oleïn in den nicht trocknenden, das Olin in en trocknenden Oelen, vor. Ausserdem kennt man noch eine grosse Anahl von besonderen Fetten von mehr beschränktem Vorkommen, so unter nderem die besonderen Fette der thierischen Butter (Butyrin, Caprin und apronin), des Ricinusöls, der Cocosbutter, des Delphinthrans (Phocenin), es Wallfischtalgs oder Wallraths (Cetin), des Lorbeer- und Muscatentalgs, es Hammeltalgs (Hircin) u. s. w.

Die natürlichen Fette sind nicht homogen.

§ 120. Der Einwirkung von wasserhaltigen starken anorganischen asen unterworfen, erleiden die neutralen Fettsubstanzen eine eigenthümche Entmischung, es entstehen saure Körper, sogenannte fette Säuren, elche mit den angewandten Basen zu salzartigen Verbindungen sich vernigen, und ausserdem unter Zutritt von Wasserbestandtheilen mehreneils ein in Wasser löslicher neutraler Körper von süssem Geschmack, aher auch Oelzucker (von Scheele, dem Entdecker desselben, als *Principium dulce Oleorum* bezeichnet) oder Glycerin genannt. Die salzrtige Verbindung führt den Namen Seife, daher die Verseifbarkeit als ine characteristische Eigenthümlichkeit der ächten Fette gilt, gleichwie ie Fähigkeit, die weinige Gährung zu erleiden, die ächten Zuckerstoffe harakterisirt.

Entmischung der Fette durch Alkalien.

Unächte Fettstoffe sind solche, denen die Eigenschaft der Verseifbarkeit abeht, welche aber die allgemeinen physischen Eigenschaften der Fettsubstanzen arbieten. Es gehören dahin die eigenthümliche Fettsubstanz der Ambra, das Ambrafett oder Ambrein, das Bibergeilfett oder Castorin, das Gallensteinfett oder Chlolesterin und das Aethal (vgl. u.).

Unächte Fette.

Wird die durch Einwirkung der anorganischen Basen auf das neutrale Fett erzeugte Seife mit einer verdünnten Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure) behandelt, so erleidet die Seife eine Zersetzung, die anorganischen Base, welche einen Bestandtheil der Seife ausmacht, geht an die Mineralsäure über, und die im Verlaufe des Verseifungsprocesses entstanlene fette Säure wird im Zustande eines Säurehydrats abgeschieden. Diese etten Säuren sind ebenso mannigfaltig als die neutralen Fette, aus deren Entmischung sie hervorgegangen sind. Sie besitzen mehrentheils wie diese en Charakter der Fettigkeit, d. h. sie fühlen sich fettig an, machen das apier durchscheinend (fettfleckig), sind mit Wasser mehrentheils nicht ischbar und entzündlich, zeigen aber auch andererseits eine entschieden ure Reaction, treiben aus Kohlensäuresalzen die Kohlensäure aus, und

Fette Säuren.

bieten in mehreren einzelnen Beziehungen wesentliche Verschiedenheiten von den neutralen Fetten dar, welche zur Entstehung derselben Veranlassung gegeben. Während z. B. kein einziges neutrales Fett unverändert destillirbar ist, sind mehrere fette Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfbar, machen daher auf Papier einen an der Luft verschwindenden Fettfleck, riechen eigenthümlich und lassen sich mit Wasser überdestilliren. Andere zeigen dieses Verhalten nicht. Daher die zuweilige Unterscheidung der fetten Säuren in flüchtige und nichtflüchtige fette Säuren. Zu den ersteren gehören unter andern die Butyrin-, Caprin- und Capronínsäure, die Phoceninsäure, welche mit der Baldriansäure identisch ist, zu den letzteren die Stearinsäure, Margarinsäure, Palmitinsäure, ferner die Oleïn- und Olinsäure.

Flüchtige fette Säuren.

Stearinkerzenmasse.

Die gegenwärtig im Handel unter dem Namen Stearin oder auch Stearinwachs vorkommende Fettmasse ist im Wesentlichen ein Gemenge aus Stearinsäure (Schmelzpunkt 69,2° C.) und Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62° C.), welches durch Pressen zwischen bis 50° erwärmten Pressplatten von Oelsäure (Schmelzpunkt 14° C.) möglichst befreit worden. Es liefert das wesentliche Material zur Fabrication der sogenannten Stearinkerzen. In pharmaceutischen Laboratorien kann dieses sogenannte Stearin mit Nutzen anstatt des weit theureren weissen Wachses zur Bereitung des weissen Wachspapiers, als Zusatz zu den Pommaden mit Weglassung aller alkalischen Zusätze, und ebenso auch zur schnellen Bereitung einer guten Opodeldocseife angewandt werden. Es kann auch mit Vortheil zur Darstellung chemisch reiner Stearinsäure benutzt werden. Man braucht dieselbe nur mehrere Male aus heissem Weingeist umzukrystallisiren, um bei 69,2° C. schmelzende reine Stearinsäure in ziemlicher Menge zu erhalten. Die fertige Substanz der Stearinkerzen ist aber hierzu nicht verwendbar, weil diese einen Zusatz (1–2 %) von Wachs enthält, um die der reinen Masse eigenthümliche grosse Sprödigkeit zu beseitigen. Früher suchte man den gleichen Zweck durch einen Zusatz von arseniger Säure zu erreichen, was aber höchst verwerflich ist, und nöthigenfalls leicht auf die Weise sich ermitteln lässt, dass man etwas von der verdächtigen Masse mit verdünnter Salzsäure auskocht und die nach dem Erkalten abgegossene saure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff oder auch im Marsh'schen Apparate prüft.

Glycerin, Aethal und Oreoselon sind neutrale Zersetzungsproducte der Fette.

Wie mannigfaltig, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, die sauren Producte sind, welche aus den neutralen Fetten bei der Verseifung erzeugt werden: das gleichzeitig entstehende neutrale Product ist mehrentheils dasselbe, nämlich das schon erwähnte Glycerin. Nur wenige Fettsubstanzen weichen hiervon ab, so besonders das Wallrathfett oder Cetin, welches bei der Verseifung kein Glycerin, sondern Aethal liefert, das selbst, die Verseifbarkeit ausgenommen, die allgemeinen Eigenthümlichkeiten eines Fettes besitzt, ferner das den Fettstoffen in vielen Beziehungen sich anschliessende Athamantin, in der Wurzel von *Athamanta Oreosilnum*, und das Peucedanin, in der Wurzel von *Peucedanum off.* Das erstere liefert unter der Einwirkung von Alkalien Baldriansäure, das letztere Angelicasäure, und beide nebenbei Oreoselon ($C^{14}H^5O^3$).

Umwandelung der Fette durch Mineralsäuren.

§ 121. Die Entmischung der Fettsubstanzen in fette Säuren und Glycerin wird übrigens nicht blos durch basische Metalloxyde, sondern auch durch Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure und Salzsäure, veranlasst. Bei Anwendung von Schwefelsäure entstehen zunächst Fettschwefelsäuren (*Acides sulfogras*), darauf Fettsäure-Schwefelsäuren, welche endlich unter dem Einflusse des Wassers in Fettsäurehydrate und gewässerte Schwefelsäure zerfallen; das Glycerin tritt als Glycerin-Schwefelsäure (vgl. § 125) auf. — Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure werden aus den Fettsubstanzen dieselben Producte gewonnen, welche

ycerin und die betreffenden fetten Säuren unter gleichen Verhältnissen sgeben, nämlich Kleesäure und Essigsäure seitens des Glycerins, und itens der fetten Säuren als Endproduct Bernsteinsäure.

Aber auch ohne alle Mitwirkung von anorganischen Basen und Säuren rleiden die neutralen Fette dieselbe Art von Umwandlung, so wenn sie n zweckmässig eingerichteten Apparaten mit überhitzten Wasserdämpfen ehandelt werden. Unter Aufnahme von Wasser entstehen hierbei Fettäurehydrate und Glycerin, welche beide überdestilliren und in der Vorage zwei nicht mischbare Flüssigkeitsschichten bilden, deren untere ässeriges Glycerin ist. — Auch faulende Stoffe wirken ähnlich. In dem ustande nämlich, in welchem die fetten Körper aus Theilen von Pflanzen nd Thieren erhalten werden, sind sie selten oder fast nie vollkommen ein, sondern enthalten Zellgewebe, albuminöse Substanzen, Schleim u. s. w. ngemengt, welche in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit eine Art äulniss erleiden und dabei auf die Fette selbst wie Ferment wirken, so ass diese allmälig theilweise in fette Säuren und Glycerin zerfallen, welches tztere dann unter denselben fortdauernden Einflüssen eine weitere Zertzung erfährt. Diese Art der Selbstentmischung der neutralen Fettbstanzen wird das **Ranzigwerden** (ranzige Gährung) genannt. — Auch enn die Fette für sich allein der trockenen Destillation, welche erst bei ner Erhitzung über 300° eintritt, unterworfen werden, zeigt sich eine hnliche Erscheinung. Man findet unter den Destillationsproducten dielben Körper vor, welche von den betreffenden fetten Säuren und vom lycerin unter ähnlichen Verhältnissen geliefert werden, so unter den estillationsproducten der Oelsäure liefernden Fette die **Brenzölsäure**, uch **Fettsäure** (Sebacylsäure) im engern Sinne genannt, = $2HO, C^{20}H^{16}O^{6}$, nd unter den Destillationsproducten der Glycerin liefernden Fettstoffe as **Acroleïn** (vgl. § 125.)

durch faulende Stoffe.

durch Wärme,

§ 122. Dieses unter so verschiedenen Verhältnissen eintretende Zerfallen der neutralen Fettstoffe in bestimmte fette Säuren und Glycerin oder deren weitere Zersetzungsproducte hat zur Erkenntniss geführt, dass erstere die fetten Säuren bereits fertig gebildet enthalten und somit eine eigenthümliche Art organischer Salze (Halide) darstellen, aus fetten Säuren einerseits und einem organischen Oxyd andererseits bestehend, welches letztere bei seinem Austritte aus der Verbindung, beim Verseifungsprocesse, unter Aufnahme von Wasserelementen in Glycerin sich umwandelt, das sich zu jenem Oxyde so verhält wie Aetzkali (Kaliumoxydhydrat) zum Kaliumoxyde. Als endgültiger Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungsweise von der näheren Zusammensetzung der neutralen Fette, deren Begründung man ganz besonders den älteren Arbeiten von **Chevreul** und den neueren Untersuchungen von **Berthelot** verdankt, ist auch noch anzuführen, dass es andererseits auch mehrfach gelungen ist, durch Aufeinanderwirken von Fettsäurehydraten und ebenso von Fettsäureäthersalzen und Glycerin die neutralen Fette, aus deren Entmischung jene hervorgegangen, zu regeneriren, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Wasser.

und daraus gefolgerte chemische Constitution der Fettstoffe.

Das in den neutralen Fetten als vorgebildet angenommene basische organische Oxyd wird **Lipyloxyd** (d. h. Fettoxyd) oder auch **Glyceryloxyd** (von Glycerin abgeleitet) genannt. Es ist, wie unter den anorganischen Basen die Thonerde,

Aetiologie der Seifenbildung.

das Eisenoxyd, das Wismuthoxyd, ein dreisäuriges Oxyd, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen C^6H^5, O^3 entspricht. In den neutralen Fetten ist es mit 3 Aequivalenten Säure, im Glycerin mit 3 Aequivalenten Wasser verbunden.

Oleïn $= C^{114}H^{104}O^{12}$ ist somit $C^6H^5, O^3 3C^{36}H^{33}O^3$
Stearin $= C^{114}H^{110}O^{12}$ „ „ $C^6H^5, O^3 3C^{36}H^{35}O^3$
Palmitin $= C^{102}H^{98}O^{12}$ „ „ $C^6H^5, O^3 3C^{32}H^{31}O^3$.

Der Seifenbildungsprozess beruht demnach auf einem ähnlichen Processe wie z. B. die Zersetzung des salpetersauren Wismuthoxydes durch Natronhydrat, also

1. $BiO^3 3NO^5 + 3NaOHO + Aq. = 3NaONO^5 + BiO^3 3HO$

2. $\overbrace{C^6H^5, O^3 3C^{36}H^{35}O^3}^{\text{Stearin.}} + 3NaOHO + Aq. = \overbrace{3(NaO, C^{36}H^{35}O^3)}^{\text{stearins. Natron.}} + \overbrace{C^6H^5O^3 3HO}^{\text{Glycerin.}}$

Anstatt $C^6H^5O^3$ kann man auch schreiben: GlO^3, und $C^{36}H^{35}O^3$ kann abgekürzt werden durch $\overline{St}$, somit Stearin $= GlO^3 3\overline{St}$.

Die Seifen sind somit wahre Salze, den Verbindungen der Alkoholsäuren mit anorganischen Basen vergleichbar, während die neutralen Fette den organischen Aethersalzen, d. h. den neutralen Verbindungen derselben Säuren mit den Aetherbasen, sich anschliessen. Diese neutralen Fette werden auch im Allgemeinen als Glyceride bezeichnet und zwar die natürlichen, in denen mit 1 Aequiv. Glyceryloxyd 3 Aequivalente fette Säure verbunden sind, als Triglyceride. Neben diesen letzteren hat nämlich Berthelot auch Di- und Monoglyceride kennen gelehrt, d. h. Glyceryloxydsalze, in denen nur 2 und 1 Aequivalent Säure enthalten sind und die fehlende Säure im ersten Falle durch 1, im zweiten durch 2 Aequivalente Wasser substituirt ist, so das Distearin $= C^6H^5O^3{}^{\overline{St}^2}_{HO}$ und das Monostearin $= C^6H^5O^3{}^{\overline{S}}_{(HO)^2}$; das erstere ist z. B. drittelbasisch-schwefelsaurem Eisenoxyd $= Fe^2O^3 \left\{ {}^{2SO}_{HO} \right.$, das letztere dem zweidrittelbasisch-schwefelsauren Eisenoxyd $= Fe^2O^2{}^{SO^3}_{2HO}$ vergleichbar und können auch geschrieben werden:

$$2\,(C^6H^5O^3\,3\,\overline{St}) + C^6H^5O^3\,3\,HO = 2\,(Fe^2O^3\,3\,SO^3) + Fe^2O^3\,3\,HO$$
$$C^6H^5O^3\,3\,\overline{St} + 2\,(C^6H^5O^3\,3HO) = Fe^2O^3 3SO^3 + 2\,(Fe^2O^3\,3\,HO).$$

Seife.

§ 123. Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man mit dem Namen Seifen nur diejenigen Fettsäure-Salze, welche im Wasser löslich sind, wohin allein die Kali und Natron enthaltenden gehören. Die alkalischen Erden, die eigentlichen Erden und die basischen Schwermetalloxyde liefern mit den meisten fetten Säuren in Wasser unlösliche Verbindungen. Auch sind es unter diesen Kalk, Baryt, Strontian, Wismuth-, Zink- und Bleioxyd allein, welche unter Zuziehung von Wasser die neutralen Fette unmittelbar zu verseifen vermögen. Die anderweitigen Verbindungen können aber auf dem Wege der wechselseitigen Zersetzung gewonnen werden. Unter den löslichen Seifen unterscheidet man zunächst weiche und harte Seifen. Die ersteren, auch Schmierseife (grüne Seife) genannt, enthalten Kali als Basis und werden gewöhnlich mit Anwendung von trocknenden vegetabilischen (gewöhnlich Hanföl) oder thierischen Oelen (Fischthran) und Kalilauge bereitet. Sie werden durch Natronsalze (Kochsalz, Glaubersalz) zersetzt und in Folge eines Wechseltausches in Natronseife verwandelt. Hierauf gründet sich die früher übliche Bereitung der Natronseife (Hausseife) mittelst entkohlensäuerter Pottasche und nacherigen sogenannten Aussalzens. Die harten Seifen enthalten als Basis Natron, daher auch die Bezeichnung Sodaseife, und werden im Allgemeinen unter Anwendung von vegetabilischen nicht trocknenden Oelen (Baumöl, Palmöl, Cocosöl) oder von Talgarten und von Aetznatronlauge dargestellt.

Aetiologie der Seifenbildung.

das Eisenoxy ... der sauren fettsauren Alkalien emulsionartig ein
den Verhält ... letztere Beschaffenheit mildert auch anderseits die ätzend
valenten S ... des freien Alkali's auf das Gewebe und die Oberhaut der Hände

Der S
die 7

Durch alle Lösungen von Erd- und Schwermetalloxydsalzen werde[n] die Alkaliseifen zersetzt und unlösliche Erd- und Metallseifen gebildet, daher auch die Nichtanwendbarkeit sogenannter harter Wässer zum Waschen mit Seife, es sei denn, man habe vorher durch Aufkochen mit einem Zusatze von kohlensaurem Alkali die in solchen Wässern ent haltenen Kalk- und Magnesiasalze zersetzt, was indess in Betreff de Magnesiasalze auch nur theilweise gelingt. In Wasser, welches einig Procente von Alkalisalzen, besonders Kochsalz, enthält, ist Seife unlöslich worauf die Scheidung des Seifenleims beim Aussalzen beruht. Dem Koch salz ähnlich verhalten sich concentrirte Auflösungen von kohlensauren un ätzenden Alkalien, daher sich auch letztere zur Verseifung weniger eigne als verdünnte. Das Cocosnussöl macht jedoch hiervon eine Ausnahme denn es bedarf zur Verseifung sehr concentrirter Laugen; die gebildet Seife wird selbst durch sehr bedeutende Mengen von Kochsalz schwieri und unvollkommen ausgeschieden, die gewonnene Seife hält sehr vi Wasser (bis über 70 %) zurück und ist ganz besonders geeignet, fremd Stoffe, z. B. Auflösungen von leimgebenden Substanzen, hydratisch Kieselsäure, welche das Gewicht und das Volum der Seife vermehren aufzunehmen.

Prüfung der Seife.

Bei der Prüfung einer Seife auf ihren technischen Werth hat man sein Augen merk wesentlich auf den Gehalt an Feuchtigkeit und an in Weingeist unlösliche Beimengungen zu richten. Um die erstere zu ermitteln, werden 5 Gramme vo der auf das feinste geschabten fraglichen Seife in einer tarirten Porcellanschaal unter einer Glasglocke über Schwefelsäure so lange hingestellt, als noch ein Gewichtsabnahme bemerkbar ist. Letztere entspricht dem Wassergehalt. Behu der Ermittelung der im Weingeist unlöslichen Beimengungen schüttet man de ausgetrockneten Rückstand in ein Digerirkölbchen, übergiesst mit dem zehnfache Gewichte stärksten Weingeistes, erhitzt eine Zeitlang im Wasserbade bis zu Sieden, giesst dann auf ein tarirtes Filter, süsst den Rückstand im Filter noc einige Male mit heissem Weingeiste aus, lässt dann das Filter trocken werde und wägt. Die Gewichtszunahme entspricht der Menge der vom Weingeiste nic gelösten Theile.

Bleipflaster.

§ 124. Eine seifenartige Verbindung von besonderem pharmaceutischen I teresse ist endlich noch das sogenannte **Bleipflaster** (*Emplastrum Plumbi simpl*.) welches durch Kochen von geschlämmter Bleiglätte mit Baumöl gewonnen wi und im Wesentlichen aus anderthalb-basisch-ölsaurem Bleioxyd ($3PbO\,2C^{36}H^{33}O$ besteht. Behufs der Bereitung werden 9 Gewichtstheile Olivenöl in einem gerä migen kupfernen Kessel bis auf etwa 130—140° C. erhitzt, darauf unter fo dauerndem Umrühren mit einem breiten hölzernen Spatel 5 Gewichtstheile fei geschlämmte Bleiglätte mittelst eines Siebes, um alle Klümpchen zu vermeide eingetragen. Sobald letzteres geschehen, lässt man etwas heisses Wasser in eine dünnen Strahle zufliessen. Zeigt sich hierbei ein eigenthümliches knisterndes G räusch, so hat das Oel die hinreichend hohe Temperatur, und man fährt unt fortdauerndem Umrühren mit dem behutsamen Zufügen von Wasser fort, bis d Geräusch nicht mehr wahrgenommen wird. Sobald dies der Fall, hält man m dem laufenden Wasserzusatz ein, und beginnt damit erst dann wieder, wenn b einem probeweisen Zutröpfeln das erwähnte prasselnde Geräusch sich wied hören lässt. Das Feuer unter dem Kessel muss übrigens während der ganz Operation ein mässiges sein, auch muss man darauf Acht haben, den Kessel s fort vom Feuer zu entfernen, wenn der Inhalt bedeutend in die Höhe zu steig anfängt. Sobald die anfangs röthliche Farbe des Gemenges in eine grauweis

übergegangen, die Masse auch beim Umrühren grosse Blasen wirft, kann die Pflasterbildung als vollendet angesehen werden, wovon man sich auch noch näher überzeugen kann, indem man etwas von der Masse in kaltes Wasser tröpfelt und innerhalb des Wassers malaxirt. Sollte sich bei dieser letztern Probe die Masse noch als etwas zu weich herausstellen, so muss das Kochen noch eine kurze Weile fortgesetzt werden. Beim Ausmalaxiren bleibt das Glycerin in dem Wasser zurück, ein grosser Theil desselben ist aber beim Kochen des Pflasters theils zerstört, theils mit den hoch erhitzten Wasserdämpfen verflüchtigt worden, daher sich auch in dem Malaxirwasser im Verhältnisse nur wenig vorfindet.

---

§ 125. Das im Vorhergehenden als ein sehr allgemeines Product der Entmischung der neutralen Fette unter dem Einflusse von Mineralbasen, Mineralsäuren und hoch erhitzter Wasserdämpfe erwähnte Glycerin hat in neuerer Zeit eine vielfache und sehr ausgebreitete Anwendung erfahren. Es wird in den Stearinsäurefabriken als Nebenproduct gewonnen und kommt gegenwärtig sehr rein und zu verhältnissmässig sehr niedrigem Preise im Handel vor. Es stellt eine farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte und geruchlose, syrupige Flüssigkeit von 1,24—1,25 specifischem Gewicht dar, welche mit Wasser, Weingeist, ätherhaltigem Weingeiste, nicht aber mit reinem Aether mischbar ist und für viele Körper ein gutes Lösungsmittel abgiebt, darunter auch solche, die nicht vom Wasser (Iodschwefel, Iodquecksilber, Chinin, Morphin) und nicht vom Weingeist (Brechweinstein) gelöst werden. Auch manche Metalloxyde, so Blei- und Kupferoxyd, werden davon gelöst. Es schmeckt sehr süss, daher auch der Name. Glycerin.

Die wässerige Lösung eines arzneilich anwendbaren Glycerins muss neutral sein, darf durch starken Weingeist nicht getrübt werden, ebenso auch nicht durch Schwefelwasserstoffwasser, nimmt, mit Aetzkalilösung versetzt, beim Kochen keine Färbung an, bewirkt auch unter solchen Verhältnissen nicht die Reduction von Kupferoxydrat zu Kupferoxydul, und hinterlässt auch, mit einem Zusatze von [illegible] verdünnter Schwefelsäure auf weissem Porcellan bei der Temperatur des kochenden Wassers verdunstet, keinen schwarzen Fleck. Verhalten gegen Reagentien.

Das Glycerin bietet in seinem chemischen Verhalten mehrere höchst interessante Gesichtspunkte dar. Im concentrirtesten Zustande, wie man es durch Verdunsten im luftleeren Raume bei + 100° C. erhält, besitzt es ein specifisches Gewicht = [illegible] und ist der empirischen Formel $C^6H^8O^6$ entsprechend zusammengesetzt. Das chemische Verhalten den Säuren gegenüber weist aber, wie schon oben angegeben, auf die rationelle Formel $C^6H^5O^3 3HO$ hin, von welchem Wasser 1, 2 oder auch 3 Aequivalente durch ebensoviel Aequivalente Säure substituirt werden können, wodurch die Mono-, Di- und Triglyceride entstehen. Zu den letzteren gehören, wie schon oben erwähnt, die natürlichen verseifbaren neutralen Fette. Mit Schwefelsäure und Phosphorsäure liefert es den sauren Aethersalzen ähnliche gepaarte Säuren, so Glycerinschwefelsäure = $HO(C^6H^5O^3{}^{SO^3}_{2HO})SO^3$ und Glycerinphosphorsäure = $2HO(C^6H^5O^3 2HO)PO^5$, in welchen Verbindungen das zunächst isolirte stehende Wasser durch eine entsprechende Menge fixer Basis vertreten werden kann. Concentrirteste Salpetersäure verwandelt das Glycerin in eine höchst gefährliche, explodirende Verbindung, das sogenannte **Nitroglycerin** (auch Glonoin, Sprengöl genannt) = $C^6{}^{H^5}_{(NO^4)}{}^3O^6$, welches aber auch eben so gut als salpetersaures Glyceryloxyd oder Trinitrin = $C^6H^5O^3 3NO^5$ aufgefasst werden kann, da es in der That unter der Einwirkung einer Lösung von Kalihydrat in salpetersaurem Kali und Glycerin, d. h. Glyceryloxydhydrat, sich umsetzt. Durch minder Chemische Verhältnisse des Glycerins.

concentrirte Salpetersäure wird das Glycerin zunächst zu Glycerinsäure = $HO,C^6H^5O^7$, dann zu Oxalsäure oxydirt.

Ueberführung des Glycerins in Propionsäure. Wenn man eine verdünnte wässerige Lösung von Glycerin mit gut gewasche ner Hefe mehrere Monate lang in einem offenen Gefässe bei einer Temperatu von 20—30° C. unter zuweiligem Ersatze des verdunstenden Wassers sich selbs überlässt, so wird sie sauer; wird nun die sich bildende Säure von Zeit zu Zei mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so tritt zuletzt ein Zeitpunkt ein, wo di Säurebildung aufhört. Wird nun die Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Phosphor säure destillirt, so erhält man ein saures Destillat, worin nebst etwas Essigsäur und Ameisensäure hauptsächlich viel Propionsäure = $HO,C^6H^5O^3$ enthalten ist. — Für sich der Destillation in gewöhnlicher Weise unterworfen, kommt das Glyceri bei 290° C. zum Sieden, verdampft theilweise unzersetzt, zerfällt aber zum grosse Theil in neue Producte, nämlich entzündliche Gase, Essigsäure, Wasser und ein eigenthümliche scharfe, die Augen zu Thränen reizende Substanz, daher auc Acrolein genannt, = $C^6H^4O^2$. Bei der Destillation mit wasserleerer Phosphor säure oder auch mit zweifach schwefelsaurem Kali liefert es beide letztere Pr

Acrolein und Acrylsäure. ducte fast allein. Das Acrolein, eine äusserst flüchtige, leicht zersetzbare Substan geht durch Oxydation leicht in Acrylsäure = $HO,C^6H^3O^3$ über, als deren Ald hyd es sich verhält; in ähnlicher Beziehung steht es auch zum Allylalkohol ($C^6H^6O^2$ aus welchem es ebenfalls in ähnlicher Weise wie Acetaldehyd aus Weinalkoh erzeugt werden kann, nämlich durch Entziehnng von 2H. — Mit Kalihydrat e hitzt, liefert Glycerin: Essigsäure, Ameisensäure und Wasserstoff, nämlic $C^6H^8O^6 + 2KOHO = 2HO + KOC^4H^3O^3 + KOC^2HO^3 + 4H$. — Mit PI^2 (durc Eintragen von Iod in eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff und da auf folgendes Abdestilliren des letztern aus dem Wasserbade dargestellt) erhitz liefert es Allyliodür = C^6H^5I, nämlich: $2C^6H^8O^6 + PI^2 = 4HO + C^6H^5O^3{}^{PO}_{2H}$ $+ I + C^6H^5I$, und dieses giebt mit Rhodankalium (KRh) oder Rhodansilber (AgRh Iodkalium oder Iodsilber und Allylrhodanür = C^6H^5Rh oder C^6H^5,C^2NS^2, welch mit dem Senföl identisch ist (vgl. N. Jahrb. der Pharmac. v. Walz u. Winkle B. VIII. S. 257). Wurtz hat die Verbindung C^6H^5I wieder in Glycerin zurüc geführt, indem er dieselbe durch Einwirkung von Brom zunächst in C^6H^5Br dieses dann durch Einwirkung von $3(AgO\overline{Ac})$ in $C^6H^5O^3 3\overline{Ac}$ verwandelte und a letztere Verbindung (Triacetin) endlich Kalihydrat einwirken liess, nämlic $C^6H^5O^3 3\overline{Ac} + 3KOHO = 3KO\overline{Ac} + C^6H^8O^6$.

Ueberführung in Hydrine. In neuerer Zeit haben Berthelot und Luca noch eine andere merkwürdi Gruppe von aus dem Glycerin oder Glyceryloxydtrihydrat abgeleiteten Verbi dungen kennen gelehrt, welche sie bei der Behandlung von Glycerin mit Chlo wasserstoff oder Chlorphosphor, sowie mit Bromphosphor und Iodwasserst erhielten, und welche sich als Glyceryloxydhydrat betrachten lassen, dessen ba scher Sauerstoff partiell oder auch ganz durch Haloide ersetzt ist, und dess basische Eigenschaften sich auch in dem Maasse vermindert haben. Wenn z. in dem dreisäurigen Glyceryloxyd für eines der drei Sauerstoffäquivalente 1 Aeq valent Chlor eintritt, so resultirt ein Dioxyd von der Formel $C^6H^5,{}^{Cl}_{O^2}$, welches n nur noch 2 Aequivalente Wasser oder Säure aufnimmt, und in gleicher We entsteht durch Austausch zweier Sauerstoffäquivalente durch ebensoviel Chl aequivalente oder durch je 1 Aequivalent Chlor und Brom das einsäurige Dichl glyceryloxyd = $C^6H^5{}^{Cl^2}_{O}$, oder Chlorbrom-Glyceryloxyd = $C^6H^5,\begin{smallmatrix}Cl\\Br\\O\end{smallmatrix}$, deren Hydr nach der Formel $C^6H^5{}^{Cl^2}_{O},HO$ und $C^6H^5\begin{smallmatrix}Cl\\Br\\O\end{smallmatrix}HO$, und deren essigsaure Verbindu gen nach der Formel $C^6H^5,{}^{Cl^2}_{O},\overline{Ac}$ und $C^6H^5\begin{smallmatrix}Cl\\Br\\O\end{smallmatrix}\overline{Ac}$ zusammengesetzt sind. Berth lot und Luca haben diese merkwürdigen Verbindungen mit dem wenig bezei nenden allgemeinen Namen Hydrine belegt. So ist beispielsweise Chlorhyd = Chlorglyceryldioxydhydrat = $C^6H^5{}^{Cl}_{O^2}2HO$; und Diacetochlorhydrin die e sprechende essigsaure Verbindung = $C^6H^5{}^{Cl}_{O^2}2\overline{Ac}$. Monobromhydrin ist $C^6H^5{}^{Br}_{O^2}2H$ Dibromhydrin ist $C^6H^5{}^{Br^2}_{O}HO$, Tribromhydrin ist $C^6H^5Br^3$.

Iodhydrin.

ıe vom Chlor- und Bromhydrin abweichende Zusammensetzung bietet das rin dar, welches bei der Einwirkung von concentrirtem Iodwasserstoff auf n entsteht. Die Reaction geht zwischen 2 Aequivalenten Glycerin und 1 alent Iodwasserstoff vor sich, unter Austritt von 6 Aequivalenten Wasser t das sogenannte Iodhydrin, dessen Zusammensetzung der empirischen $C^{12}H^{11}O^{6}I$ entspricht, und dessen chemische Constitution durch die ratio- ormel: $C^6H^5{O' \atop I} \left\{ {HO \atop C^6H^5O} \right.$, veranschaulicht werden kann. Es ist demnach Gly- worin 1 Aequivalent basischer Sauerstoff durch 1 Aequivalent Iod, und 1 alent Hydratwasser durch 1 Aequivalent Glyceryloxyd substituirt ist. Dieses rin ist in reinem Zustande eine neutrale syrupige Flüssigkeit von goldgelber und süssem Geschmacke, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und , zerfällt bei längerer Digestion mit Kalilauge in Iodkalium, Glycerin und yloxyd, nämlich: $C^{12}H^{11}O^{6}I + KO + 2HO = KI + C^6H^8O^6 + C^6H^5O^3$. er Körper ist destillirbar. Das Iodhydrin ist möglicherweise die Form, in r im Leberthran das Iod enthalten ist.

Die Wachsarten.

126. Zu den Fettkörpern in naher Beziehung stehen die **Wachs-** , und zwar sowohl in Betreff der Zusammensetzung, als auch des ltens. Sie bestehen wie jene nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und toff, und zwar ebenfalls mit bedeutendem Vorherrschen der beiden n; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, werden aber noch nter dem Siedepunkte des Wassers (65—85°) flüssig, lassen sich etzt nicht verflüchtigen, erhitzt einem brennenden Körper genähert sie leicht Feuer und brennen dann mit stark leuchtender Flamme daher auch die Anwendung zu Leuchtkerzen. Sie sind leichter als r, darin unlöslich, meistens sehr wenig löslich in Weingeist und r, und sowohl hierdurch als auch durch ihre Knetbarkeit zwischen ingern von den eigentlichen Fettsubstanzen unterschieden. Die na- ıen Wachsarten sind wie die natürlichen Fettsubstanzen mehrentheils ıge aus mehreren in Betreff der quantitativen Zusammensetzung und peciellen Verhaltens unter sich verschiedenen besonderen Körpern. letzteren sind entweder schon ursprünglich sauer, oder sie werden dem Einflusse der Alkalien zu Säuren, jedoch ohne gleichzeitige ıg von Glycerin. Mit Salpetersäure behandelt, liefern sie dieselben ı Oxydationsproducte wie die sauren Verseifungsproducte der Fett- r unter gleichen Verhältnissen.

Bienenwachs.

esonders wichtig in Betreff der Häufigkeit seiner Production und Verwen- st das **Bienenwachs** (*Cera apiaria*). Es ist ein Product der Bienen, welches den Lebensprozess derselben aus den zuckerigen Bestandtheilen ihrer Nah- rzeugt wird. Es ist gelb, riecht eigenthümlich, schmilzt zwischen 62 und , wird in dünnen Lagen durch Einfluss von Licht und Luft geruch- und , an den Kanten durchscheinend und weniger schmelzbar (64—65°). In r Temperatur wird es zersetzt und liefert der Destillation unterworfen ein artiges Destillat (*Butyrum Cerae*), welches bei wiederholter Destillation in ein lüssiges öliges Product (*Oleum Cerae*) übergeht, woraus in der Kälte soge- s Wachsparaffin (Melèn = $C^{60}H^{60}$) auskrystallisirt. Das Bienenwachs ist im tlichen ein Gemenge aus drei verschiedenen Substanzen, welche **Cerolein**, **insäure** (**Cerin**) und **Myricin** genannt werden, und mittelst starken eistes, worin sie in sehr verschiedenem Grade löslich sind, halbwegs von er getrennt werden können. Behandelt man nämlich Bienenwachs mit dem starken Weingeiste, so werden zunächst die beiden erstern Gemmeng- gelöst. Die Cerotinsäure, 20—25 %, betragend, fällt aber beim Erkalten ntheils nieder, während das Cerolein, höchstens 5 %, gelöst bleibt. Die säure hat die Zusammensetzung $HO,C^{54}H^{53}O^{3}$. Das Myricin, 70—75 %,

ist im Weingeist kaum löslich, bleibt daher bei der Behandlung des Wachses mit kochendem Weingeiste zurück, wird aber von kochendem Aether aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten als ein krystallinisches Pulver ab. Es hat die Zusammensetzung $C^{92}H^{92}O^4$, ist ursprünglich neutral, wird aber unter der Einwirkung erhitzter concentrirter alkalischer Laugen in Palmitinsäure = $C^{32}H^{31}O^3$, welche an das Alkali geht, und unter Aufnahme von HO in ein neutrales Wachs, Melissin genannt, übergeführt. Das Melissin entspricht dem Aethal und kann als Melissyloxydhydrat = $HO, C^{60}H^{61}O$ betrachtet werden, und das Myricin wäre demnach palmitinsaures Melissyloxyd = $C^{60}H^{61}O, C^{32}H^{31}O^3$. Die Cerotinsäure schmilzt bei 78°, das Myricin bei 72°, das Cerolein bei $28^1/_2$° C.

Prüfung des Wachses.

Das Bienenwachs wird häufig verfälscht, theils mit durchaus fremdartigen eingerührten Stoffen (Sand, Ziegelmehl, Erbsenmehl), theils mit anderen damit zusammen schmelzbaren harzigen oder fettigen Substanzen (Harz, Stearin, Talg, Paraffin). Um die ersteren Verunreinigungen zu entdecken, schmilzt man eine gewogene Menge von dem Wachs bei gelindem Feuer und giesst das Geschmolzene in ein nach oben sich erweiterndes Kelchglas, worin bereits heisses Wasser sich befindet und lässt erkalten. Die fremden Substanzen fallen zu Boden, das Wachs dagegen sammelt sich auf der Oberfläche und kann nach dem Erkalten abgehoben und gewogen werden. — Um Harz oder Stearin zu ermitteln, kocht man eine kleine Probe von dem Wachs 4—5 Minuten lang mit dem 20fachen Gewichte höchstrectificirten Weingeistes, wo das unlösliche Myricin zurückbleibt, und lässt dann vollkommen erkalten, wobei die Cerotinsäure sich fast gänzlich ausscheidet, und vermischt hierauf das Filtrat mit Wasser. War das Wachs frei von Stearinsäure und Harz, so ist die hierbei eintretende Trübung nur sehr unbedeutend. Enthält es aber, wenn auch nur 1 Proc. Stearinsäure oder Fichtenharz, so wird beim Zusatze des Wassers eine starke deutlich wahrnehmbare Trübung eintreten. — Um Talg, welches wegen seiner Unlöslichkeit in Weingeist auf solche Weise nicht ermittelt werden kann, zu entdecken, werden 2 Grmm. (½ Drachme) mit 100 Cub.-Cent. (3 Unzen) einer verdünnten Natronlauge, welche nur 4 Decigrmm. oder 6¼ Grane trockenes Aetznatron enthält, 2—3 Minuten lang gekocht. Die seifenhaltige Flüssigkeit wird hierauf mit verdünnter Salzsäure übersättigt und erwärmt. Das ausgeschiedene Wachs wird zwischen Fliesspapier getrocknet und dann derselben Behandlung, wie bei der Prüfung auf Stearinsäure, unterworfen. Man kann auf diese Weise noch 1 Proc. Talg auffinden (Fehling). — Behufs der Prüfung auf Paraffin erwärmt man ein nussgrosses Stück von dem Wachs in einer Porcellanschaale mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure. Nach dem Schmelzen des Wachses tritt eine ziemlich heftige Reaction ein. Nachdem die Gasentwickelung schwächer geworden, fährt man mit dem Erwärmen noch wenige Minuten fort und lässt hierauf erkalten. Es findet sich dann das Paraffin über der Schwefelsäure als erstarrte durchscheinende Schicht, welche leicht abgehoben werden kann (Landolt).

Chinesisches Wachs.

Dem Bienenwachs in Betreff der Abstammung verwandt ist das chinesische Wachs; es wird ebenfalls von einem Insect aus der Familie der Hymenopteren (*Coccus ceriferus*) producirt. Es hat das Ansehen des Wallraths, schmilzt bei 83°, ist in heissem Weingeist und Aether sehr wenig löslich, leicht dagegen in heissem Steinöl, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Die empirische Zusammensetzungsformel ist $C^{108}H^{108}O^4$, die rationelle $C^{54}H^{55}O, C^{54}H^{53}O^3$, d. h. es ist cerotinsaures Cerotyloxyd, denn in der That verwandelt es sich beim Schmelzen mit Kalihydrat in cerotinsaures Kali und einen aus dem Cerotyloxyd unter Aneignung des Hydratwassers des Kalihydrats entstandenen neutralen Körper, welcher Cerotin, auch Cerotylalkohol = $C^{54}H^{56}O^2$ genannt worden, und bei der trockenen Destillation in Wasser und Cerotén = $C^{54}H^{54}$ zerfällt.

Japanisches Wachs.

Das sogenannte japanische Wachs, bei 48° schmelzend, ist ein Pflanzenfett, wesentlich aus Palmitin und Oleïn bestehend, und stammt von *Rhus succedanea* ab. Das sogenannte Palmenwachs, ebenfalls vegetabilischen Ursprungs (von *Ceroxylon andicola*), ist ein Gemenge aus einem in Weingeist und Aether löslichen Harz (Palmenwachsharz oder Ceroxylin) und einer in kaltem Weingeist sehr wenig löslichen Wachssubstanz, welche erst über 70° schmilzt. Das Harz schmilzt erst über 100°.

4. Die Gruppe der flüchtigen Fettstoffe.

Gewinnung der flüchtigen Oele.

§ 127. Wenn stark riechende Pflanzentheile in einem Destillationsapparate mit Wasser gekocht werden, so werden als Destillat gewöhnlich zwei Flüssigkeiten erhalten, eine wässerige und eine verhältnissmässig nur wenig betragende ölige, welche auf ersterer schwimmt, zuweilen aber auch darin untersinkt.*) Die ölige Substanz stellt das riechende Princip der Pflanzentheile dar; wegen seiner Nichtmischbarkeit mit Wasser und anderweitigen fettigen Beschaffenheit wird dieses riechende Princip Oel, und wegen seiner Verflüchtigbarkeit **flüchtiges Oel**, oder, da es bei gewöhnlicher Temperatur nicht immer flüssig ist, im Allgemeinen auch **flüchtiger Fettstoff** genannt. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen flüchtigen Fettstoffe werden gewöhnlich auch als ätherische Oele oder Essenzen, die starren aber als **Campher** im weiteren Sinne bezeichnet.

Die ätherischen Oele sind nicht immer Educte.

Das durch Destillation eines Pflanzenstoffes mit Wasser gewonnene flüchtige Oel ist übrigens nicht immer ein Educt aus ersterem, zuweilen ist es auch Product der unter Vermittelung des Wassers stattfindenden Wechselwirkung zwischen gewissen in dem angewandten Material enthaltenen Stoffen, welche sonst nichts mit flüchtigen Oelen gemein haben, so z. B. das flüchtige Bittermandelöl, das flüchtige Senföl, die sogenannten **Fermentole**, ätherische Oele, welche sich durch Gährung aus Pflanzentheilen erzeugen, die bei unmittelbarer Destillation mit Wasser kein oder ein anderes ätherisches Oel liefern. Zu diesen letztern gehören unstreitig auch die sogenannten **Fuselöle**, welche bei der weinigen Gährung gemengter zuckeriger Flüssigkeiten auftreten und den weinigen Producten einen je nach dem Ursprunge des Gährguts verschiedenen Geruch und Geschmack ertheilen. Auch bei manchen andern chemischen Reactionen werden Producte erzeugt, welche in ihrem allgemeinen Verhalten ätherischen Oelen nicht allein vollkommen gleichen, sondern zuweilen auch mit solchen identisch sind, die auf gewöhnlichem Wege gewonnen worden sind. So wird bei der Destillation von verdünnter Schwefelsäure mit Kleie das flüchtige **Kleienöl** (Furfurol), mit Tangen das flüchtige **Tangöl** (Fucusol), mit Farren das flüchtige **Farrenöl** erhalten. Salicin, mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein destillirt, giebt dasselbe Oel, welches die Blüthen von *Spiraea Ulmaria* bei der Destillation mit Wasser liefern. Proteïn- und Leimsubstanzen in gleicher Weise behandelt, liefern unter andern Producten auch flüchtiges Mandelöl. Endlich findet sich auch unter den Producten der trockenen Destillation nichtflüchtiger organischer Körper eine nicht geringe Anzahl von Körpern vor, welche durch ihre allgemeinen Verhältnisse den natürlichen flüchtigen Fettstoffen sich anreihen. Man begreift dieselben unter dem Sammelnamen **flüchtige Brandöle** oder **pyrogene flüchtige Fettstoffe**.

*) Damit eine solche Scheidung stattfinde, ist es bei manchen riechenden Substanzen nothwendig, das gewonnene wässerige Destillat zu wiederholten Malen über neue Portionen der riechenden Substanz zu destilliren (cohobiren, daher auch der Ausdruck **Cohobation** für solche wiederholte Destillation). Zuweilen wird auch dem cohobirten Destillate Kochsalz zugefügt, um dadurch die Löslichkeit des Oels in Wasser zu vermindern und den Siedepunkt zu erhöhen, und hierauf von Neuem destillirt.

Allgemeine Eigenschaften der flüchtigen Oele.

§ 128. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen flüchtigen Fettstoffe, also die ätherischen Oele im engern Sinne, erscheinen, frisch bereitet, mehrentheils farblos oder nur wenig gelblich gefärbt, doch besitzen einige allerdings eine eigenthümlich wesentliche Farbe, wie z. B. das Chamillenöl und das Schafgarbenöl, welche schön blau gefärbt sind. An der Luft färben sich die meisten allmälig dunkel, in Folge einer Veränderung, welche sie durch Absorption von Sauerstoff erleiden, wodurch sie auch dickflüssiger werden (verharzen) und die wohlriechenden an Wohlgeruch verlieren. — Sie haben sämmtlich einen ausgezeichneten Geruch, übereinstimmend mit dem der Vegetabilien, von denen sie abstammen, und einen aromatisch scharfen Geschmack. Auf Thiere und Menschen wirken sie als Reizmittel, können in grösseren Dosen leicht Magenentzündung hervorrufen, sogar giftig wirken. — Sie verhalten sich dem polarisirten Lichtstrahle gegenüber theils inactiv (z. B. *Ol. Cinnamomi, Caryophyllorum, Sassafras, Amygdalarum amar., Laurocerasi, Rosarum*), theils activ, und zwar bald rechts (z. B. *Ol. Carvi, Foeniculi, Anethi, Coriandri* und fast alle von Aurantiaceen abstammenden Oele), bald links (z. B. *Ol. Lavendulae, Menthae pip.* und *crisp., Majoranae*) ablenkend, doch ist der Betrag dieser Wirksamkeit bei den verschiedenen Oelen sehr verschieden und auch bei Oelen von gleichem pflanzlichen Ursprunge nicht immer constant, und sogar die Art der Wirksamkeit zeigt sich zuweilen bei Oelen von sehr verwandter pflanzlicher Abstammung verschieden, so lenkt das von *Pinus Strobus* abstammende amerikanische Terpentinöl den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts, das von *Pinus maritima* und *Abies alba* abstammende französische Terpentinöl nach Links ab, woraus hervorgeht, dass das Polarisationsinstrument nur mit grosser Vorsicht als Prüfungsmittel der ätherischen Oele auf Aechtheit und Güte benutzt werden kann (vgl. L u b o l d t in W i t t s t e i n's Vierteljahresschrift IX. 552). — Ihr Siedepunkt ist selten niedriger (Steinöl und ähnliche pyrogene flüchtige Fettstoffe), mehrentheils aber bedeutend höher als der des Wassers; mehrentheils haften sie sehr stark an das Glas, nehmen in Folge dessen leicht eine ihren eigentlichen Siedepunkt übersteigende Temperatur an und werden dabei in ihren physikalischen Eigenschaften verändert. — Sie sind schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht entzündlich und brennen dann mit starkrussender Flamme fort; einige entzünden sich beim Vermischen mit rauchender Salpetersäure oder einer Mischung aus dieser und concentrirter Schwefelsäure. Auch Iod bringt mit manchen (Terpentinöl, Lavendelöl, Citronöl u. a.) eine Verpuffung hervor, ebenso Brom, jedoch ohne Lichterscheinung, während andere Iod ohne alle Erhitzung auflösen (z. B. Pfeffermünzöl, Krausemünzöl, Zimmtöl), die Eigenschaft, damit zu explodiren, aber durch einen Zusatz von einer der ersteren erlangen. Man hat daher auch hierauf ein Verfahren gegründet, einen Zusatz von Terpentinöl zu theurern Oelen der letztern Art zu entdecken. Die Ergebnisse sind aber unzuverlässig. — Sie lösen Schwefel, Phosphor und überhaupt die meisten Körper auf, welche auch von fetten Oelen aufgenommen werden. — Sie sind mit Wasser nicht mischbar, schwimmen darauf auf oder sinken darin unter, je nachdem sie specifisch leichter (die sauerstofffreien ohne Ausnahme, aber auch viele sauerstoffhaltige) oder specifisch schwerer (manche sauerstoffhaltige, so Nelkenöl, Zimmtöl, Bittermandelöl, und die schwefelhaltigen, so das ätherische Senföl) als Wasser sind. In allen Fällen nimmt aber

das Wasser etwas von dem Oele auf und erlangt dadurch dessen Geruch und Geschmack. Mit stärkstem Weingeist, Aether, stärkster Essigsäure und fetten Oelen dagegen sind sie in jedem Verhältnisse mischbar, ebenso auch unter einander.

Prüfung der ätherischen Oele auf Reinheit.

Die zuletzt erwähnten Verhältnisse werden nicht selten benutzt, um theure ätherische Oele zu verfälschen, und zwar entweder mit einem fetten Oele, oder mit Weingeist, oder endlich mit einem wohlfeilern ätherischen Oele.

Einen Zusatz von fettem Oele entdeckt man, wenn man einen Tropfen von dem Oele auf Papier erwärmt, wo dann ein Fettfleck zurückbleibt. Man kann auch das fragliche Oel mit seinem gleichen Gewichte alkoholisirten Weingeistes vermischen, der es vollkommen auflöst, wenn es rein ist, nicht aber, wenn fettes Oel vorhanden, ausgenommen jedoch Ricinusöl, das in solchem Weingeiste ebenfalls löslich ist. Oder man destillirt mit Wasser, wo dann das nichtflüchtige fette Oel zurückbleibt und auf dem rückständigen Wasser schwimmt.

Die Verfälschung mit Weingeist lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln: a) bei schweren Oelen am schnellsten durch Ermittelung des specifischen Gewichts; b) man schüttelt das Oel in einem schmalen Probircylinder mit einem gleichen Volum Wasser oder Kochsalzlösung. Ist nun die Menge des Weingeistes nicht unbeträchtlich, so erhält das Wasser ein milchigtes Ansehen, und das Volum des Oels nimmt ab; c) das Oel wird in eine graduirte Röhre gegossen, das Volum bestimmt und dann ein Stück geschmolzenes Chlorcalcium hineingelegt. Ist das Oel rein, so verändert sich das Chlorcalcium nicht; enthält es nur wenig Weingeist, so schwillt das Chlorcalcium an der Oberfläche auf; enthält es mehr, so zerfliesst es zuletzt darin. Man bringt dann noch ein Stückchen hinein und vergleicht endlich das Volum des übriggebliebenen Oels mit dem, welches zur Prüfung eingemessen worden war. Sollte übrigens das zweite Stückchen Chlorcalcium durch den aufgenommenen Weingeist nicht flüssig geworden sein, so hat man nur nöthig, einige Tropfen Wasser zuzufügen, um ein Liquidum mit horizontaler Fläche unter dem Oele zu erhalten; d) man vermischt einige Tropfen von dem Oele, welches geprüft werden soll, mit klarem fetten Mandelöle und schüttelt. War das Oel rein, so entsteht ein klares Gemisch, enthielt es Weingeist, so wird es trübe; endlich e) durch Abdestilliren aus dem Wasserbade — der Weingeist destillirt mit wenigem Oele über, der allergrösste Theil des letzteren bleibt zurück.

Die Entdeckung eines theueren ätherischen Oels mit einem wohlfeilern, z. B. Terpentinöl, ist minder leicht, man kann mit Sicherheit nur den Geruch als Criterium benutzen, und auch dieser kann zuweilen täuschen, insofern als manche Oele, wenn sie längere Zeit in nicht wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, einen terpentinartigen Geruch erlangen, auch wenn sie ursprünglich rein waren. In neuerer Zeit hat G. S. Heppe vielfache Versuche in Betreff der Nachweisung von Terpentinöl in anderen theureren Oelen angestellt, und glaubt in dem Nitroprussidkupfer (durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mittelst Nitroprussidnatrium dargestellt) ein hierzu taugliches Reagens erkannt zu haben (vgl. Buchner's N. Repertorium V. 369).

Elementare Zusammensetzung der ätherischen Oele.

§ 129. In Betreff der elementaren Zusammensetzung bieten die flüchtigen Fettstoffe eine weit grössere Mannigfaltigkeit als die nichtflüchtigen. Denn während die letztern ohne Ausnahme Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Elementarbestandtheile enthalten, bestehen manche ätherische Oele ausschliesslich aus Kohlenstoff und Wasserstoff, andere enthalten ausserdem noch Sauerstoff, und noch andere Schwefel. Man theilt daher auch die flüchtigen Fettstoffe gewöhnlich in sauerstofffreie, sauerstoffhaltige und schwefelhaltige. Doch sind die rohen flüchtigen Fettstoffe, wie sie unmittelbar durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Wasser gewonnen werden, sehr selten homogene Substanzen, sondern, ähnlich den natürlichen nichtflüchtigen Fetten, Gemenge aus verschiedenen flüchtigen Oelen, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, ebenso auch sehr häufig in der Zusammensetzung wesent-

lich von einander abweichen. Manche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige flüchtige Fettstoffe trennen sich in der Kälte in einen erstarrenden (Stearoptén) und einen flüssigbleibenden Theil (Eläoptén). Zuweilen werden von verschiedenen Theilen einer und derselben Pflanze verschiedenartige Oele geliefert. So ist das Orangenblüthenöl *(Ol. Neroli)* ein ganz anderes Oel als das Oel der Fruchtschaalen *(Ol. Cort. Aurantiorum)*

Sauerstofffreie ätherische Oele.

A. Zu den natürlichen sauerstofffreien ätherischen Oelen gehören besonders viele von Coniferen, Aurantiaceen und Piperaceen abstammenden Oele, so das Terpentinöl, Wacholderöl, Sadebaumöl, das Oel der Citronen-, Apfelsinen- und Pomeranzenschaalen, ferner das Cubeben- und Pfefferöl, ausserdem das Copaivaöl, der neutrale Gemengtheil des Nelken- und Baldrianöls, der feste Gemengtheil des Rosenöls. Sie sind, mit Ausnahme des letztern, flüssig und meistens auch von gleicher quantitativer Zusammensetzung; sie enthalten nämlich in 100 Th. 88,26 Kohlenstoff und 11,74 Wasserstoff, was in Aequivalenten ausgedrückt der einfachsten empirischen Formel C^5H^4 entspricht. Sie sind aber darum keineswegs identisch, sondern in ihren speciellen physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten verschieden, also isomer. Man hat sie mit dem Collectivnamen Camphène bezeichnet (nicht zu verwechseln mit Camphine, worunter man im Handel eine Lösung von reinem Terpentinöl in starkem Weingeist, welche als Leuchtmaterial dient, versteht). Sie sind ohne Ausnahme leichter als Wasser. Längere Zeit damit in Berührung oder wiederholt damit destillirt, setzen sie zuweilen einen krystallinischen Körper ab, welcher seiner Zusammensetzung nach als ein Hydrat des Oels sich verhält (so besonders beim Terpentin- und Wacholderöl) und in Wasser reichlicher löslich ist als das Oel, woraus er entstanden. — Sie sind im reinen Zustande neutral, nichtsdestoweniger aber doch fähig, mit anderen differenten chemischen Zusammensetzungen (Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff) nach bestimmten Verhältnissen theils zu krystallisirbaren, theils zu flüssigbleibenden Verbindungen sich zu vereinigen, aus deren Zusammensetzungsverhältnissen die abweichenden chemischen Aequivalente verschiedener Camphène sich ableiten lassen, welche letztere dann mit besonderen, von der Abstammung hergenommenen speciellen Namen bezeichnet werden. Derartige besondere Namen sind z. B. Tereben, Juniperen, Copaiven, Citren.

Der sogenannte Kind'sche Campher ist eine dem Aussehen nach campherähnliche Verbindung aus Terebén und Chlorwasserstoff ($C^{20}H^{16}, HCl$), welche erhalten wird, wenn man Chlorwasserstoffgas in Terpentinöl leitet: die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet bei dem Erkalten Krystalle ab, welche man durch Auspressen von dem flüssig gebliebenen Theile trennt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt.

Sauerstofffreie, auf nassem Wege gewonnene flüchtige Fettstoffe von abweichender Zusammensetzung sind das Rosenölstearoptén, aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, ferner der sauerstofffreie Gemengtheil des Römisch-Kümmelöls oder Cymén = $C^{20}H^{14}$, das ätherische Styraxöl (Styrol, Cinnamol) = $C^{16}H^8$ u. a.

Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

B. Die sauerstoffhaltigen flüchtigen Fettstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest. Die letzteren werden gewöhnlich Campher genannt. Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sind theils leichter, theils auch schwerer als Wasser (Nelkenöl, Zimmtöl, Bittermandelöl). Sie bieten, was die quantitative Zusammensetzung und das chemische Verhalten anlangt, weit mehr Mannigfaltigkeit dar als die sauerstofffreien. Die rohen sauerstoffhaltigen Oele übrigens, wie sie unmittelbar durch Destillation der Pflanzentheile mit Wasser gewonnen werden, sind meistens Gemenge aus einem Camphén und dem sauerstoffhaltigen Oele, so das rohe Baldrianöl, Nelkenöl, Kümmelöl u. s. w., und der sauerstoffhaltige Gemengtheil ist nicht selten selbst wieder ein Gemenge aus verschiedenen sauerstoffhaltigen Oelen von ungleicher Zusammensetzung und ungleichem chemischen Verhalten. So ist z. B. das natürliche ätherische Angelicaöl, wie man es durch Destillation der zerkleinerten Angelicawurzel mit Wasser erhält, ein Gemenge aus Valeren = $C^{10}H^8$, Valerol = $C^{12}H^{10}O^2$, Valeriansäure = $C^{10}H^{10}O^4$ und Angelicasäure = $C^{10}H^8O^4$, welche wohl von einander geschieden werden können.

rch Einwirkung kräftig oxydirender Agentien (Salpetersäure) zu Säuren ır (Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl, Campher), oder endlich ursprünglich daher den sogenannten aromatischen öligen Säuren angehörend (Nelken-Baldriansäure, Angelicasäure). — Manche sauerstoffhaltigen ätherischen ben eine ganz eigenthümliche, den ätherischen Haliden (sogenannte zusam-tzte Aethere) ähnliche chemische Constitution, so z. B. das ätherische Oel *ultheria procumbens*, dessen sauerstoffhaltiger wesentlicher Gemengtheil als ures Methyloxyd = $C^2H^3O, C^{14}H^5O^5$ sich auffassen und in der That diese beiden näheren Bestandtheile zerlegen und daraus zusammensetzen Von ähnlicher chemischer Constitution dürfte wahrscheinlich auch das riechende Princip der Melonen, Ananas, der Blüthen von *Magnolia fuscata*, *a europaea* u. s. w. sein.

---

unter dem Namen Campher im engeren Sinne officinelle Drogue ist ein uerstoffhaltiger flüchtiger Fettkörper, welcher von *Laurus Camphora* (daher r Name Laurineencampher) abstammt, einem in China, Japan (daher chine-Campher, japanischer Campher) einheimischen, in Java, Sumatra verpflanz-me. Behufs der Gewinnung des Camphers wird das klein gespaltene Holz mmes oder der Wurzel in eisernen Kesseln, auf denen sich ein irdener mit der Reisern gefüllter Helm befindet, mit Wasser ausgekocht. Der aufsu-de Campher setzt sich an das Stroh oder die Holzreiser ab, wird dann pft und als roher Campher in den Handel gebracht. In Europa wird der-ffinirt, indem man ihn mit Kalk gemengt einem Sublimationsprocesse rft. Er schwimmt auf Wasser, lässt sich leicht entzünden und brennt t stark russender Flamme fort. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 205°, oft aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Er ist elektrisch und h daher schwierig pulvern, ausser unter Zusatz von etwas Weingeist. sser wird der Campher nur in sehr geringer Menge aufgenommen, sehr dagegen von Weingeist, Aether und concentrirter Essigsäure. Die Lö-Weingeist lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts ab. Die elemen-sammensetzung des gemeinen Camphers entspricht den Verhältnissen $I^{16}O^2$. Derselbe ist neutral, verhält sich aber beim Erhitzen mit einer stigen Kalilösung wie ein Aldehyd, d. h. er zerfällt in ein Alkohol (hier l oder Borneocampher = $C^{20}H^{18}O^2$) und eine Säure (hier Camphinsäure $I^{15}O^3$), welche an das Alkali geht. Mit Salpetersäure anhaltend und unter der verdampfenden Säure erwärmt, wird der Campher allmälig zu Cam-ıure = 2HO, $C^{20}H^{14}O^6$ oxydirt, deren weingeistige Lösung die Polarisa-ne ebenfalls nach Rechts dreht. Durch Erhitzen mit wasserleerer Phos- Campher.

natürlich vor und führt im Handel den Namen **Campheröl** oder flü
Campher von Sumatra.

Camphoride.

An diese verschiedenen ächten Campherarten schliessen sich, rücksichtlich des Ansehens, der geringen Löslichkeit in Wasser, grossen Löslichkeit in Weingeist Flüchtigkeit, noch an die sogenannten Camphoride, so der **Alantcampher** oder H aus der Wurzel von *Inula Helenium*, der **Asarcampher** oder **Asarin** aus der Wu *Asarum europaeum*, der **Tabakscampher** oder **Nicotianin** (nicht zu verwechseln m tin) aus den Blättern von *Nicotiana Tabacum*, der **Anemonencampher** oder Ane aus *Anemone Pulsatilla*, der **Cubebencampher** aus dem ätherischen Cubebenöl, da **marin** in den Tonkabohnen, dem Waldmeister und mit Melilotsäure (= $C^{18}H^{16}O^{6}$) den im Melilotenkraut, endlich der in medicinischer Beziehung höchst wichtige **Can dencampher** oder **Cantharidin**, dem die Canthariden oder sogenannten spa Fliegen ihre blasenziehende Wirksamkeit verdanken, und dessen Zusammensetzung d hältnissen $C^{10}H^{6}O^{4}$ (mit Pikrotoxin polymer) entspricht.

Das Cantharidin, das pharmaceutisch wichtigste unter diesen Camphoriden, bilde farblose, Glimmerblättchen ähnliche Krystalle, ist geruchlos, in Wasser unlöslich, lö Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, besonders in der Wärme. Das beste L mittel ist aber Chloroform, daher es auch am zweckmässigsten mittelst desselben spanischen Fliegen (½ Proc.) extrahirt werden kann. Am besten sind hierzu die soge chinesischen Fliegen *(Mylabris Cichorii)* geeignet, wegen ihres geringen Fettgehal schmilzt bei 210° C. und verdampft unzersetzt.

Schwefelhaltige ätherische Oele.

C. Die **schwefelhaltigen ätherischen Oele** werden fast ausschl durch Destillation von vegetabilischen Producten, welche von Pflanzen a Familien der Cruciferen, Alliaceen und Ferulaceen abstammen, mit Wasser nen. Sie bieten in Betreff der Zusammensetzung und der chemischen Verh weit weniger Mannigfaltigkeit dar als die sauerstoffhaltigen, auch ist ihre weit geringer. Sie enthalten mehrentheils alle ein gemeinschaftliches R **Allyl** (von Allium abgeleitet) = $C^{6}H^{5}$, welches darin bald mit Sauerstoff oxyd) und Schwefel zu Allylsulfür = All S, so im Knoblauchöl, bald mit ($C^{2}NS^{2}$ = Rh) zu Allylrhodanür = All Rh, so im Senföl, im Meerretti Löffelkrautöl, bald mit beiden zugleich, so im Oele von *Thlapsi arvense*, *officinalis*, *Raphanus Raphanistrum*, *Sysimbrium off.*, verbunden ist. Da kann auch künstlich erzeugt werden und somit auch das ätherische Sen die übrigen Oele, von denen es einen Bestandtheil bildet. Das ätherisc welches den widerlichen Geruch der *Asa foetida* bedingt, ist eine Verbindu Schwefelwasserstoff mit einem geschwefelten Kohlenwasserstoffradical Art, es ist im Wesentlichen Ferulylsulfhydrat = $C^{12}H^{11}S, HS$, also eine A captan (vgl. d. A.).

Aetherisches Senföl.

Unter den schwefelhaltigen ätherischen Oelen ist von pharmaceu Interesse fast ausschliesslich das **ätherische Senföl**. Es wird aus dem s zen Senf dargestellt, welches ungefähr 1 % davon liefert. Die Samen zunächst zerstossen oder gemahlen und dann kalt ausgepresst, wobei gege eines gelben milden fetten Oels gewonnen werden, das bei der Verseifung Glycerin Oleinsäure, Stearinsäure und ausserdem eine eigenthümliche fett aus der Acrylsäurereihe liefert, welche Erucasäure = $HO, C^{44}H^{41}O^{3}$ g worden. Die Presskuchen werden dann von Neuem gemahlen, mit 5—6 kaltem Wasser etwa 12 Stunden lang eingeweicht, und dann durch Erhitz telst einströmenden Dampfes destillirt. Es destillirt eine gesättigte Lösu Senföl in Wasser über nebst überschüssigem Oele, das sich am Boden ans Das Wasser wird zum Einweichen neuer Portionen Senfpulvers benutzt. Allylrhodanür oder ätherische Senföl ist übrigens im Senfsamen ebenso fertig gebildet enthalten, als das Cyanwasserstoff-Benzaldehyd in den Mandeln (vgl. d. A.). Wie letzteres durch einen Gährungsprocess aus dem dalin entsteht, so das Senföl aus der **Myronsäure**, welche mit Kali ver im schwarzen Senf sich vorfindet. Die Spaltung der Myronsäure wird du eigenthümliches Ferment, **Myrosin** genannt, welches dem Emulsin der M entspricht, veranlasst. Ausserdem entsteht noch Zucker und eine Säu

sich ausscheidet, während Rhodanwasserstoff gelöst bleibt. Aus der schwefelsauren Verb dung lässt sich dann mittelst Baryts das Sinapin oder Sinapylammoniak isoliren.

Durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali wird die Rhodanverbindu (das Sulfosinapisin) zersetzt, es entsteht Rhodankalium, sinapinsaures Kali $= 2KO, C^{22}H^{1}$ und eine starke organische Base, **Sinkalin** $= C^{10}H^{13}NO^2$ oder $C^{10}H^{10}O^2Ak$ (d. h. Amyl oxyd-Ammoniak), wird abgeschieden, nämlich: $C^{32}H^{23}NO^{10}, HRh + 3KOHO = KRh$ $2KO, C^{22}H^{10}O^8 + C^{10}H^{13}NO^2 + 4HO$.

Brandöle. § 130. Wenn nichtflüchtige organische Stoffe (Holz, Steinkohl Thierstoffe u. s. w.) bei Ausschluss der Luft der trockenen Destillati unterworfen werden, so entstehen, wie bereits Eingangs dieses Abschni angeführt, unter vielen anderen Producten auch solche, die rücksichtli ihres allgemeinen Verhaltens den flüchtigen Fettstoffen sich anreih Man nennt sie Brandöle. Die rohen Brandöle, d. h. die unmittelba öligen Destillationsproducte, sind sehr gemengte Substanzen von m oder weniger dicklicher Consistenz, mehrentheils brauner Farbe und angenehmem Geruche, alkalischer oder saurer Reaction, je nachdem Material reich oder arm an Stickstoff war. Die Ursache der alkalisc Reaction ist beigemengtes kohlensaures oder substituirtes Ammoniak, der sauren mehrentheils beigemengte Essigsäure. Man nennt die ro Brandöle gewöhnlich **Theere**.

Einige solcher Theere werden in der Medicin, besonders in der Veterin praxis, angewandt, und zu diesem Zwecke in Apotheken vorräthig gehalt

Holztheer. nämlich: **Holztheer** (*Oleum Ligni empyreumaticum, Resina Pini empyreumatica liqu* auch kurzweg *Pix liquida*), wird neben Holzessig bei der trockenen Destillat des Holzes von *Pinus sylvestris, Abies excelsa, Fagus sylvatica* u. a. erhalten. Es eine schwarzbraune, dickölige, zähe, fadenziehende Flüssigkeit von saurer action, widerlichem, empyreumatischem Geruche, ekelhaft scharf bitterem, bre lichem, langandauerndem Geschmacke, schwerer als Wasser, darin wenig lösli doch leicht mit Weingeist, Aether fetten und flüchtigen Oelen mischbar, entzü lich. — Mit dem Holztheer in vielen Beziehungen übereinstimmend ist das eben officinelle **Guajakholzöl** (Franzosenholzöl, *Oleum Ligni sancti empyreumatic*) welches durch trockene Destillation des ein eigenthümliches Harz (Guajakh enthaltenden Guajakholzes gewonnen wurde und ausser den gewöhnlichen mengtheilen des gewöhnlichen Holztheers auch die besondern Producte der troc nen Destillation des Guajakharzes enthält.

Braunkohlentheer. **Braunkohlentheer** (*Oleum empyreumaticum Ligni fossilis*), ein schwarzbrau dickes Oel von Butterconsistenz, eigenthümlichem Geruche und schwachalkalis Reaction, welches durch trockene Destillation der Braunkohle gewonnen wird.

Ziegelöl. **Oeltheer** oder **Ziegelöl** (*Oleum Laterum s. latericium s. Philosophorum*), du Destillation nichtflüchtiger fetter Oele erhalten, indem man damit Ziegelmehl trä und dieses dann der Destillation unterwirft. Es ist ein braunes, etwas dickflü ges stinkendes Oel von saurer Reaction, enthält als eigenthümliche Gemength Oelsäure, Margarinsäure, Brenzölsäure, Essigsäure, Acrolein und ausserdem kl Mengen von den gewöhnlichen Producten der trockenen Destillation stickst freier organischer Körper.

Thiertheer. **Thiertheer** oder **stinkendes Thieröl** (*Oleum animale s. Cornu C foetidum*), durch trockene Destillation des Hirschhorns und anderer thieris Substanzen, als Knochen, Fleisch, trockenes Blut u. dgl., gewonnen. Es ist sehr brandharzreiche, daher dickflüssige, braunschwarze Flüssigkeit von hö unangenehmem Geruche und starker alkalischer Reaction.

Bernsteinöl. Das rohe **Bernsteinöl** (*Oleum Succini crudum*), das rohe **Steinöl** (*Ol Petrae crudum*), der flüssige Asphalt oder Bergtheer gehören ebenfalls hierher.

Bei der Rectification zerfallen die Theere zunächst in **Brandhar** welche in dem Destillationsgefässe zurückbleiben, und in **ätheris**

ndöle, welche überdestilliren. Diese sind farblos oder wenig gelb- gefärbt, von weniger unangenehmem Geruche als die Theere, noch hter entzündlich, bleiben bei Luftzutritt unverändert, oder, was am ufigsten der Fall ist, absorbiren Sauerstoff, färben sich gelb, röthlich, nkelbraun und endlich wohl auch schwarz. Sie reagiren, je nach dem terial, neutral, sauer oder alkalisch, und sind ebenfalls mehr oder niger gemengte Substanzen. Aetherische Brandöle.

Auch von diesen ätherischen Brandölen sind mehrere officinell, nämlich:

ätherisches Thieröl (*Oleum animale aethereum s. Dippelii*), durch Destilla- n des Thiertheers und wiederholte Rectification des dünnflüssigen Destillations- oducts mit Wasser gewonnen. Es ist ein sehr dünnflüssiges öliges Liquidum n äusserst penetrantem Geruche und widerlich brennendem Geschmack. Das ecifische Gewicht schwankt zwischen 0,75 und 0,80. Es reagirt alkalisch, färbt ch bei Luftzutritte gelblich und braun, enthält substituirte Ammoniake;

ätherisches Bernsteinöl (*Oleum Succini aethereum rectificatum*), durch wie- erholte Rectification des rohen Bernsteinöls gewonnen. Es ist farblos oder wenig elblich, riecht eigenthümlich unangenehm, besitzt ein specifisches Gewicht zwi- chen 0,88 und 0,920 bei 15° C., beginnt schon wenige Grade über + 100° zu eden. Der Siedepunkt steigt aber rasch höher. Es reagirt sauer;

ätherisches Steinöl (*Oleum Petrae aethereum rectif.*), durch Destillation des ohen Steinöls mit Wasser gewonnen. Das rohe Stein- oder Bergöl (*Oleum Petrae Petroleum*), auch Bergnaphtha genannt, ist wahrscheinlich ein Product des Pro- sses, welcher bei der Bildung der Steinkohlen thätig war und an solchen Stellen urch die Wärme der durch vulkanische Ursachen erhitzten Lager in die darüber egenden kälteren Erdschichten, aus welchen es erhalten wird, hinaufgetrieben orden ist. In ausserordentlicher Menge findet es sich in Persien vor, besonders der nordwestlichen Seite des caspischen Meeres, bei Baku; doch findet es sich uch in Europa in den Herzogthümern Parma (bei Amiano) und Piacenza (am *onte Ciaro*), in der Schweiz, in der Auvergne, in Baiern (bei Tegernsee) u. s. w. n allen diesen Orten quillt es mehrentheils mit Wasser hervor. Das persische teinöl ist farblos oder nur wenig gelblich gefärbt, besitzt ein specifisches Ge- icht = 0,753 und siedet noch unter 80° C. Das europäische Steinöl ist gelb, öthlich gelb oder wohl auch gelbroth, ins Bläuliche schimmernd, hat ein spec. ew. zwischen 0,840 und 0,900 und einen Siedepunkt bis 130° und darüber. Das urch Destillation mit Wasser gewonnene rectificirte Steinöl ist farblos, von igenthümlichem, unangenehmem Geruche, besitzt ein spec. Gew. zwischen 0,74 und 0,80, beginnt schon bei + 70° C. zu sieden, doch steigt der Siedepunkt all- mälig höher. Es ist in höchstrectificirtem Weingeiste wenig löslich, mit wasser- freiem Weingeist und Aether dagegen in allen Verhältnissen mischbar. Es wird von concentrirter Schwefelsäure und officineller Salpetersäure gar nicht oder kaum angegriffen, wodurch eine Verfälschung mit Terpentinöl leicht zu entdecken. s ist neutral, besteht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, absorbirt an der uft keinen Sauerstoff und ist daher zur Aufbewahrung von leicht oxydabelen Me- allen ganz besonders geeignet. — Mit dem Steinöl ist das rectificirte As- haltöl, auch Petrolén genannt, nicht zu verwechseln, dessen Siedepunkt weit öher (200—300°) ist, ferner das durch Destillation bituminöser Schiefer gewon- ene sogenannte Mineralöl (wegen seiner Anwendung als Leuchtmaterial auch hotogén genannt, spec. Gew. 0,700—0,820; Siedepunkt 100—200° C.) und So- aröl (dessen spec. Gew. = 0,870—0,920, Siedepunkt 240—300° C.), welches als rennöl und Schmieröl benutzt wird.

§ 131. Durch fractionirte Destillation der gemengten ätherischen randöle, starke Abkühlung der Destillate, successive Behandlung dersel- en mit Alkalien und Säuren und abermalige Destillation ist es gelungen, us mehreren derselben verschiedene homogene Producte abzuscheiden, elche bezüglich der Elementarzusammensetzung, des Aggregatzustandes nd des chemischen Verhaltens ähnliche Verschiedenheiten darbieten, wie Homogene Brandöle.

die auf nassem Wege gewonnenen flüchtigen Fettstoffe. Mehrere von diesen brandöligen Producten sind Gegenstände sehr ausführlicher und in ihren Resultaten höchst interessanter Untersuchungen gewesen, und es haben mehrere derselben auch pharmaceutisches Interesse erlangt.

Homogene Brandöle. Zu den als Elementarbestandtheile nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden pyrogenen flüchtigen Fettstoffen gehören unter andern die sogenannten Paraffine, höhere Alkoholene von der allgemeinen Formel C^nH^n (z. B. Cerylen oder Ceroten = $C^{54}H^{54}$ und Melen = $C^{60}H^{60}$), und das Naphthalin ($C^{20}H^{8}$), zu den flüssigen mehrere von den homologen Kohlenwasserstoffen der Gruppe C^nH^{n+2} oder C^nH^{n+1},H (z. B. Eupion oder Amylwasserstoff = $C^{10}H^{11}$,H), und der Gruppe C^nH^{n-6} oder C^nH^{n-7},H (z. B. Benzin oder Phenylwasserstoff = $C^{12}H^{5}$,H). Zu den sauerstoffhaltigen homogenen Brandölen gehören die öligen Acetone oder Ketone (§ 145), die Phenole und Kreosote. Die ersteren sind neutral, die beiden letzteren sauer. Zu den stickstoffhaltigen, als deren Repräsentanten unter den auf nassem Wege gewonnenen flüchtigen Fettstoffen das Coniin (§ 180) und Nicotin (§ 179) betrachtet werden könnten, gehören die zahlreichen pyrogenen substituirten Ammoniake, z. B. Anilin = $NC^{12}H^{7}$ oder $N^{H^2}_{C^{12}H^5}$ (§ 174) u. v. a.

Paraffin. A. Das Paraffin wurde zuerst 1830 von Reichenbach aus dem Holztheer abgeschieden und also benannt, weil es in der Kälte weder von concentrirten Mineralsäuren, noch von Alkalien angegriffen wird. Die Paraffine des Handels werden aber selten von einer einzigen Substanz ausgemacht, sind vielmehr mehrentheils Gemenge aus verschiedenen höheren Alkoholenen von der oben angegebenen allgemeinen Formel, wie schon aus dem zwischen 35 und 65° schwankenden Schmelzpunkte hervorgeht. Nicht selten enthalten sie aber auch feste sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe eingemengt, und werden in solchem Falle durch conc. Schwefelsäure mehr oder weniger verkohlt.

Naphthalin Das Naphthalin wird in den Leuchtgasfabriken als lästiges Nebenproduct gewonnen und ist besonders merkwürdig durch die zahlreichen davon abgeleiteten Erzeugnisse, welche bei Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. daraus hervorgehen. In neuerer Zeit hat es auch als Material zur künstlichen Darstellung von Benzoësäure (vgl. d. A.) eine technische Wichtigkeit erlangt.

Kohlenwasserstoffe: C^nH^{n+2} Die Kohlenwasserstoffe, deren quantitative Zusammensetzung der allgemeinen Formel C^nH^{n+2} entspricht, sind ganz besonders im amerikanischen Petroleum, dessen Siedpunkt noch unter + 40° beginnt und allmälig bis auf 150° und darüber steigt, in reichlicher Menge enthalten, und können durch fractionirte Destillation mehr oder weniger rein daraus abgeschieden werden. Man betrachtet dieselben als Wasserstoffverbindungen (Hydrüre) von Aetherradicalen aus der Methylätherreihe, und hat dieselben auch dem entsprechend benannt, z. B.

Amylhydrür	=	$C^{10}H^{11}$,H (siedet bei + 36°),
Capronylhydrür	=	$C^{12}H^{13}$,H (siedet bei 68°),
Oenanthylhydrür	=	$C^{14}H^{15}$,H (siedet bei 93°),
Caprylhydrür	=	$C^{16}H^{17}$,H (siedet bei 117°)

u. s. w. Die niedern Glieder sind gasförmig, wie z. B. Methylhydrür = C^2H^3,H welches letztere auch leichtes Kohlenwasserstoffgas, und bezüglich seines natürlichen Vorkommens auch Sumpfgas, Grubengas genannt wird. In Uebereinstimmung mit dieser supponirten chemischen Constitution der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe steht deren rationelle Erzeugung aus anderweitigen Verbindungen von Aetherradicalen (so giebt Aethyliodür mit gepulvertem Zink und Wasser in zugeschmolzener Glasröhre längere Zeit auf 150° erhitzt: Zinkiodür, Zinkoxydhydrat und Aethylhydrür, nämlich: C^4H^5,I + 2Zn + 2HO = ZnI + ZnOHO + (C^4H^5,H), und ebenso deren Ueberführung in die entsprechenden Alkohole (so kann z. B. das aus Erdöl abgeschiedene Capronylhydrür = $C^{12}H^{13}$,H successiv in Capronyliodür = $C^{12}H^{13}$,I und essigsaures Capronyloxyd = $C^{12}H^{13}$OAc, und letzt

res endlich durch Einwirkung von Kalihydrat in essigsaures Kali und Capronylalkohol = $C^{12}H^{14}O^{2}$ übergeführt werden). Eine ziemlich allgemeine Erzeugungsweise dieser Kohlenwasserstoffe besteht auch darin, dass man ein Gemenge aus dem Alkalisalze der Alkoholsäure des nächst höheren Alkohols und dem alkalischen Hydrate der trockenen Destillation unterwirft (so liefert essigsaures Natron mit Natronhydrat erhitzt kohlensaures Natron und Methylhydrür, nämlich: $NaO, C^{4}H^{3}O + NaO, HO = 2 NaO CO^{2} + C^{2}H^{4}$). — Man hat zur Bezeichnung der einzelnen Arten dieser Kohlenwasserstoffe auch Namen in Anwendung gebracht, welche von dem Namen der Säure abgeleitet sind, in welche die ersteren nach vorgängiger Verwandlung in Alkohole schliesslich übergeführt werden können, so der Name Formèn für Methylhydrür, Acetèn für Aethylhydrür u. s. w. Nach einem dritten Nomenclaturprincipe endlich wird der Benennungsweise der einzelnen Arten die Anzahl der in einem Aequivalente derselben enthaltenen Kohlenstoffdoppeläquivalente (Ͼ = 12) zum Grunde gelegt und durch aus dem Griechischen entlehnte Zahlwörter mit der Endsylbe *yl* ausgedrückt, was allerdings dem Gedächtnisse einigermaassen zu Hilfe kommt. So würde demzufolge dem

Künstliche Erzeugung der Kohlenwasserstoffe.

Namen	Methylhydrür	der Name	Monylhydrür	= $Ͼ^{2}H^{3}$,H,
„	Aethylhydrür	„	Diylhydrür	= $Ͼ^{2}H^{5}$,H,
„	Propylhydrür	„	Triylhydrür	= $Ͼ^{3}H^{7}$,H,
„	Butylhydrür	„	Tetrylhydrür	= $Ͼ^{4}H^{9}$,H,
„	Amylhydrür	„	Pentylhydrür	= $Ͼ^{5}H^{11}$,H,
„	Capronylhydrür	„	Hexylhydrür	= $Ͼ^{6}H^{13}$,H

u. s. w. gleichbedeutend sein.

Kohlenwasserstoffe $C^{n}H^{n-6}$

Die Kohlenwaasserstoffe, deren quantitative Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^{n}H^{n-6}$ entspricht, sind besonders in reichlicher Menge in dem leichten ätherischen Steinkohlenöle enthalten und stehen zu den Aetherradicalen der Benzylätherreihe und zu den von diesen abgeleiteten aromatischen Säuren in ähnlichem Verhältnisse wie die vorerwähnten Kohlenwasserstoffe zu den Aetherradicalen der Methyläthergruppe und den davon abgeleiteten Alkoholsäuren, daher sie in Betreff der chemischen Constitution ebenfalls als Hydrüre von Aetherradicalen betrachtet werden können. Die bekanntesten Arten derartiger Kohlenwasserstoffe sind:

Phenyl	=	$C^{12}H^{6}$	oder	Phenylhydrür	= $C^{12}H^{5}$,H	(siedet etwas über 80° C.)
Benzyl	=	$C^{14}H^{8}$	„	Benzylhydrür	= $C^{14}H^{7}$,H	(siedet um 30° höher)
Tolyl	=	$C^{16}H^{10}$	„	Tolylhydrür	= $C^{16}H^{9}$,H	
Xylyl	=	$C^{18}H^{12}$	„	Xylylhydrür	= $C^{18}H^{11}$,H	
Cymyl	=	$C^{20}H^{14}$	„	Cymylhydrür	= $C^{20}H^{13}$,H	u. s. w.

Diese Specialnamen sind von den Namen der betreffenden Alkohole, andere übliche Specialnamen von den Namen der Säuren der nächst höheren Alkohole abgeleitet, aus welchen diese Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise entstehen, wie die vorhergehenden aus den Säuren der Methylalkohole, was allerdings zu gewissen Verwirrungen Veranlassung geben kann. So ist z. B. gleichbedeutend mit Phenyl der Name Benzol, weil der betreffende Körper auch entsteht, wenn Benzoësäurehydrat mit Kalk destillirt wird, nämlich $HO, C^{14}H^{5}O^{3} + 2 CaO = 2 CaO CO^{2} + C^{12}H^{6}$. Ebenso ist der Name Toluol gleichbedeutend mit Benzylhydrür, der Name Xylol gleichbedeutend mit Tolylhydrür, der Name Cymol gleichbedeutend mit Xylylhydrür u. s. w. —

Benzin.

Von diesen Kohlenwasserstoffen hat das Phenylhydrür (Benzol, Benzin) in neuerer Zeit in mehrfacher Beziehung grosses Interesse erlangt und wird in grossem Maassstabe aus dem ätherischen Steinkohlentheeröl abgeschieden und auch, wo es um vollkommene Reinheit zu thun, aus Benzoësäure dargestellt. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, sehr leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, mehr oder weniger unangenehmen (je nach dem Ursprunge) Geruche, weder mit Wasser, noch mit conc. Schwefelsäure, wohl aber mit Weingeist und Aether mischbar. Das spec. Gewicht ist 0,86—0,88 bei + 15°, der Siedpunkt 82—85°, der Erstarrungspunkt wenig unter 0°. Das Phenylhydrür oder Benzin ist, wie alle Kohlenwasserstoffe derselben Gruppe, ganz besonders charakterisirt durch die Lei[illegible]t, womit es durch Einwirkung von höchst

Nitrobenzin.

concentrirter Salpetersäure in eine Nitroverbindung übergeführt werden kann. Wird es nämlich zu in einem Kolben befindlicher höchst conc. Salpetersäure zu ungefähr gleichen Volumtheilen behutsam und allmälig zugefügt und die Mischung erwärmt, bis sie eine strohgelbe Farbe angenommen hat, hierauf mit Wasser verdünnt, so scheidet sich der neu entstandene Körper als eine ölige Flüssigkeit von gelblicher Farbe am Boden ab. Durch Waschen mit Wasser kann alle anhängende freie Säure leicht entfernt werden. Dieser neue Körper ist Nitrophenyl (Nitrobenzin, Nitrobenzid) = $C^{12}{}^{H^5}_{NO^4}$ oder $C^{12}H^5,NO^4$. Er besitzt einen intensiven süssen Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch, welcher zwischen dem des Zimmtöls und des Bittermandelöls liegt, daher auch die Bezeichnung künstliches Bittermandelöl (*Essence de Mirban*), welche dieser Körper im Handel führt. Durch Wasserstoff im *statu nascente* wird das Nitrophenyl in Phenylamin, übergeführt, nämlich $C^{12}{}^{H^5}_{NO^4} + 6H = 4HO + N^{H^2}_{C^{12}H^5}$, welches letztere mit Anilin (vgl. d. A.) identisch ist. In gleicher Weise kann aus dem Benzylhydrür das Nitrobenzyl (Nitrotoluol = $C^{14}{}^{H^7}_{NO^4}$ und aus letzterem das Benzylamin (Toluidin) = $N^{H^2}_{C^{14}H^7}$ erzeugt werden, u. s. w.

B. Die als Phenole bezeichneten sauerstoffhaltigen Brandöle entsprechen in Betreff ihrer quantitativen Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^n H^{n-6} O^2$. Es sind ätherischölige, in Wasser untersinkende, darin nur in sehr beschränktem Maasse lösliche entzündliche Flüssigkeiten von hohem Siedpunkt (nahe an 200° und darüber), welche sich gegen Alkalimetalle, conc. Schwefelsäure den Alkoholen, also den basischen organischen Oxydhydraten, ähnlich sich verhalten. Doch geben sie keine den Alkoholsäuren entsprechende Säuren, verhalten sich vielmehr selbst den alkalischen Basen und den Aetherbasen gegenüber als Säuren, daher auch gewisse dahin deutende Specialnamen. Der Name Phenol ist vom griechischen Worte φαίνω, ich scheine, leuchte, abgeleitet, wegen der Entstehung bei der Leuchtgasfabrikation. —

Phenol.

Das Phenol im engern Sinne = $C^{12}H^6O^2$ wird auch als Phenyloxydhydrat = $C^{12}H^5O,HO$ und als Phenylsäurehydrat (Phenylsäure, Carbolsäure) = $HO,C^{12}H^5O$ bezeichnet. Das Verfahren zu seiner Gewinnung aus dem Steinkohlentheeröle besteht im Wesentlichen in Folgendem: Das Oel wird einer fractionirten Destillation unterworfen und die bei einer Temperatur zwischen 150 und 200° übergehenden Antheile werden für sich aufgefangen. Dieses Destillat wird mit concentrirter Kalilauge versetzt, wodurch es sich in einen weissen Krystallbrei verwandelt. Man löst diesen Brei in heissem Wasser auf, entfernt das sich abscheidende Oel, neutralisirt die wässerige alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, wäscht das sich in Gestalt eines Oels abscheidende Phenol mit wenig Wasser, digerirt es mit Chlorcalcium, rectificirt es nochmals, kühlt es in einer verschlossenen Flasche allmälig bis auf — 10° ab und giesst den flüssig gebliebenen Theil von dem auskrystallisirten reinen Phenol ab (Laurent in Liebig's Ann. B. 43, S. 200 u. ff.). Das Phenol entsteht ausserdem noch bei manchen andern chemischen Processen, so beim Erhitzen von Spiroyl- oder Salicylsäurehydrat mit Aetzkalk in Ueberschuss (nämlich: $HO,C^{14}H^5O^5 + 2CaO = 2CaOCO^2 + C^{12}H^6O^2$), daher auch die Namen: Spirol und Salicol; ebenso beim Erhitzen von Salicin (daher der Name: Salicon) mit Kalkhydrat auf Kosten des in ersterem enthaltenen Saligenins, welc es hierbei zunächst unter Entwickelung von Wasserstoff in Salicylsäure und dann in Kohlensäure und Phenol übergeht. Andererseits kann Phenol auch wieder in Salicylsäure übergeführt werden (Liebig's Ann. B. CXV. S. 201). Im Bibergeil ist, wie zuerst Wöhler nachgewiesen, Phenol fertig gebildet enthalten, und es wird dadurch der eigenthümliche Geruch des erstern wesentlich bedingt. — Das reine vollkommen entwässerte Phenol bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein starres Aggregat von farblosen Nadeln, welche erst bei + 34° schmelzen, doch bewirkt schon ein geringer Wassergehalt, dass es auch bei 0° noch flüssig bleibt. Es stellt in solchem Zustande eine farblose oder durch Einwirkung der Luft etwas gelblich oder röthlich gefärbte ölige Flüssigkeit dar von ganz eigenthümlichem höchst durchdringenden Geruche, brennendem, ätzendem Geschmack, macht auf der Haut weisse Flecke, die bald roth werden und

sich in einigen Tagen abschuppen. Das spec. Gewicht ist = 1,065 bei + 18°, = 1,080 bei 0°, Siedpunkt = 188°. Es ist in Wasser wenig löslich, dagegen mit Weingeist, Aether und conc. Essigsäure in jedem Verhältniss mischbar. Die wässerige Lösung röthet nicht Lackmus, coagulirt Eiweiss und hemmt die Fäulniss. Wird ein Fichtenspahn in die wässerige Lösung, dann in Salzsäure getaucht und in die Sonne gelegt, so färbt er sich blau oder violett. Das Phenol verbindet sich einer Säure ähnlich mit den alkalischen Oxyden unter Austritt von 1 Aeq. Wasser (das carbol- oder phenylsaure Natron wird in neuerer Zeit als Arzneimittel, besonders äusserlich, benutzt), verhält sich aber auch andererseits einem Alkohol ähnlich und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine Mischung, woraus nach längerer Zeit Wasser kein Phenol mehr abscheidet. Es ist Phenol- oder Phenyloxydschwefelsäure (wird als Reagens auf Salpetersäure benutzt) entstanden. Wird die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, darauf filtrirt und zu dem Filtrate Eisenchloridlösung zugefügt, so färbt sich das Gemisch schön blau. Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure wird Phenol in zahlreiche chlorirte, bromirte und nitrirte Verbindungen verwandelt. Von diesen letztern ist das Trinitrophenol oder Trinitrophenyl- oder Trinitrocarbolsäure (vgl. S. 226) in mehrfacher Beziehung von Interesse, weil es in Verbindung mit Kali als Arzneimittel in Anwendung genommen worden, auch als Reagens auf Kali, Blausäure, Glycose, und in der Technik als sehr werthvolles Färbematerial der thierischen Faser (Wolle, Seide) benutzt wird (vgl. S. 227). — Phenol oder Carbolsäure.

Das bei der Destillation von Anissäure (§ 217) mit Kalkhydrat oder von Gaultheriaöl (salicylsaures Methyloxyd) mit Baryt entstehende Anisol = $C^{14}H^{8}O^{2}$ ist phenylsaures Methyloxyd ($C^{2}H^{3}O, C^{12}H^{5}O$); das bei der Destillation von salicylsaurem Aethyloxyd mit Baryt entstehende sogenannte Phenetol oder Salithol ist phenylsaures Aethyloxyd. Das Phenamylol ist phenylsaures Amyloxyd; das sogenannte Benzophenid, welches bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenol erzeugt wird (nämlich $C^{14}H^{5}O^{2},Cl + C^{12}H^{6}O^{2} = HCl + C^{26}H^{10}O^{4}$), ist als benzoësaures Phenyloxyd ($C^{12}H^{5}O, C^{14}H^{5}O^{3}$) aufzufassen. Phenylsäure-Aethere.

Mit dem Phenol im engern Sinne homolog und auch im allgemeinen chemischen Verhalten übereinstimmend ist das Cresol oder Cresylphenol, welches in dem bei der Rectification des Phenols zwischen 200 und 220° C. übergehenden Antheil enthalten ist. Seine Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $C^{14}H^{8}O^{2}$ (ist somit mit dem Benzylalkohol und dem Anisol isomer), es zeigt dasselbe amphoterische Verhalten wie Phenol und kann dem zufolge bald als Cresyloxydhydrat = $C^{14}H^{7}O,HO$, bald als Cresylsäurehydrat = $HO,C^{14}H^{7}O$ aufgefasst werden. Cresol.

Von den Phenolen durch einen höheren Sauerstoffgehalt unterschieden sind die Guajacole, also genannt, weil sie besonders in reichlicher Menge bei der trockenen Destillation des Guajac-Harzes auftreten, obwohl sie ebenfalls in dem schwereren Theeröle enthalten sind. Man unterscheidet Alphaguajacol = $C^{14}H^{8}O^{4}$ und Betaguajacol = $C^{16}H^{10}O^{4}$. Das erstere siedet bei 205°, das zweite bei 219°; sie kommen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten mit den Phenolen überein und können ebenfalls als Oxydhydrate und als Säurehydrate aufgefasst werden. Guajacol.

Die Phenole und Guajacole bilden die wesentlichen Gemengtheile der sogenannten Kreosote, wovon man zunächst zwei Arten unterscheidet, nämlich Steinkohlentheerkreosot und Buchenholztheerkreosot. Der erstere besteht wesentlich aus Phenol. Der letztere, der ursprünglich von Reichenbach mit dem Namen Kreosot (d. h. Fleisch erhaltender Stoff) bezeichnete Körper, wird ausschliesslich aus Buchenholztheer gewonnen, und zwar im Wesentlichen nach folgendem Verfahren: Man füllt eine geräumige kupferne Destillirblase zum dritten Theile damit an und unterwirft den Inhalt einer fractionirten Destillation. Erst wenn bei verstärktem Feuer eine höchst saure Flüssigkeit übergeht, die beim Vermischen mit Wasser ein schweres Oel fallen lässt, wird das Destillat abgesondert gesammelt, dieses dann nach vorgängiger Neutralisation mit kohlensaurem Kali rectificirt, hierbei aber das in Wasser untersinkende Oel für sich aufgefangen, in Aetzkalilauge von 1,20 spec. Gewicht gelöst, das sich auf der Oberfläche abscheidende leichte Oel getrennt, die alkalische Flüssigkeit abermals der Destillation unterworfen, so lange Kreosote.

als noch mit dem Wasser Oel übergeht, und endlich, wenn letzteres nicht mehr stattfindet, Schwefelsäure zugefügt und weiter destillirt, wobei das durch die Schwefelsäure aus der Verbindung mit Kali abgeschiedene Kreosot übergeht. Es ist jedoch auch jetzt noch mit nicht ganz unbeträchtlicher Menge empyreumatischer Stoffe anderer Art, welche eine allmälige Färbung desselben beim Zutritt der Luft bedingen, vermischt. Um es möglichst rein zu haben, muss es wiederholt in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung erst für sich, dann mit Schwefelsäure destillirt werden, bis es endlich von Kalilauge und Essigsäure von 60 % Säuregehalt ohne Rückstand aufgenommen wird. Hierauf wird es, um das Wasser zu entfernen, für sich aus einer Glasretorte destillirt, wobei man die zuerst übergehenden wasserhaltigen Oeltheile bei Seite setzt und nur das constant bei + 203° C. übergehende Oel für sich auffängt.

Eigenschaften des Kreosots.

Es ist eine farblose, klare, ölige, vollkommen neutrale Flüssigkeit von durchdringendem bibergeilähnlichen Geruche, äusserst scharfem und beissendem Geschmacke und starkem Lichtbrechungsvermögen. Das spec. Gewicht schwankt zwischen 1,04 und 1,07 bei + 12° C., es siedet bei 203° C. und erstarrt noch nicht bei — 27°. Es löst sich in 100 Th. Wasser fast völlig (die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenoxydlösung nicht blau), nimmt selbst gegen 10 % von letzterem auf, ist mit Weingeist, Aether, conc. Essigsäure, Oelen, nicht aber mit Salmiakgeist mischbar, löst Phosphor, Schwefel, Fettsubstanzen, Harze u. s. w. auf, coagulirt Eiweiss, Blut, wirkt fäulnisswidrig, daher auch der Name. Es giebt mit Kali eine krystallisirbare Verbindung; mit weingeistiger Kalilösung destillirt, wird es zersetzt und mit dem Weingeist geht ein aromatisch riechendes Oel über. — Dieses ächte und allein officinelle Kreosot ist somit in vielen Punkten (Sied- und Erstarrungspunkt, Verhalten gegen Salpetersäure, womit es keine oder doch nur Spuren von Pikrinsäure liefert, Verhalten gegen Salmiakgeist und Eisenoxydlösung u. s. w.) sehr wesentlich vom Phenol unterschieden. In Betreff der chemischen Constitution scheint es im Wesentlichen aus einer einem sauren Aether oder Aethersäure ähnlichen Verbindung zu bestehen, deren saurer Bestandtheil die Zusammensetzung $HO,C^{16}H^{9}O^{3}$ (also Betaguajacol), der basische die Zusammensetzung $C^{16}H^{11}O$ (Xylyloxyd) hat. Die nähere Zusammensetzung dieser Verbindung würde somit der rationellen Formel $C^{16}H^{11}O, HO\,2C^{16}H^{9}O^{3}$ (= $C^{30}H^{30}O^{8}$) entsprechen und für die procentische Zusammensetzung 76,1 Kohlenstoff, 7,6 Wasserstoff und 16,3 Sauerstoff ergeben, womit auch die Analysen von Ettling und Gorup-Besanez übereinstimmen.

Pikrinsäure.

Die oben S. 225 erwähnte Trinitrophenylsäure oder Trinitrocarbolsäure ist derselbe Körper, welcher auch unter den Namen: Welter's Bitter, Kohlenstickstoffsäure, Bittersäure, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Nitrophenylsäure begriffen wird, und auch mit der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë erzeugten Chrysolepinsäure und endlich auch mit der Pikranissäure (Zersetzungsproduct des Trinitroanisols oder trinitrophenylsauren Methyloxyds durch Kalihydrat) identisch ist. In pharmaceutischen Laboratorien stellt man diese Säure vorkommenden Falls am schnellsten mittelst Salicins dar. Man übergisset in einem geräumigen Kolben mit flachem Boden 1 Th. Salicin mit 9 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht, erwärmt den Kolben im Sandbade, bis die Entwickelung von rothen Dämpfen beginnt, stellt den Kolben hierauf auf etwas warmen Sand unter einem gut ziehenden Schornstein, bis die heftige Einwirkung nachgelassen, und lässt diese endlich auf heissem Sande sich vollenden. Sobald die Entwickelung rother Dämpfe aufgehört, lässt man erkalten. Ein Theil der Pikrinsäure scheidet sich nun in hellgelben schuppigen oder abgeplatteten nadelförmigen Krystallen aus, welche man mittelst eines Trichters, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Schiessbaumwolle verstopft ist, von der sauren Mutterlauge trennt und nach Abfluss der Flüssigkeit behufs vollständiger Austrocknung auf einen gut ausgetrockneten Dachziegel ausbreitet. Die saure Mutterlauge lässt bei der Neutralisation mit einer Lösung von kohlensaurem Kali pikrinsaures Kali in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers fallen. Dessen Zusammensetzung ist = $KO,C^{12}{H^{2} \atop (NO^{4})^{3}}$ ...
Die reine Pikrinsäure ist in kaltem Wasser wenig, in Weingeist und Aether reichlich löslich; die Lösung ist gelb, schmeckt bitter und röthet Lackmus. Die Salze sind gelb, krystallisirbar, verpuffen beim Erhitzen. Das Kalisalz bedarf gegen

200 Th. Wasser zur Lösung, das Natronsalz ist schon in 15 Th. Wasser löslich. Diese Lösung kann ohne irgend einen Zusatz als gelbe, und nach dem Zusatze einer angemessenen Menge einer Auflösung von Indigcarmin als grüne Tinte benutzt werden. Technisch wird die Pikrinsäure in der Seide- und Wollefärberei angewandt. Ein Gramme reicht aus, um 1 Kilogrmm. Seide strohgelb zu färben. Gelbe und grüne Tinte.

Durch reducirende Agentien (Schwefelammonium, Eisenvitriol und Alkali, Glycose und Alkali u. s. w.) wird die Trinitrophenylsäure in Dinitroamidophenylsäure $= HO,C^{12}\begin{matrix}H^{2}\\(NO^{4})^{2}\\(NH^{2})\end{matrix}O$ übergeführt, welche gewöhnlich Pikraminsäure oder auch Hämatinsäure, wegen der blutrothen Farbe der Löung, genannt wird. Es beruht hierauf die Anwendung der Pikrinsäure als Reagens zur Erkennung von Trauben- oder Stärkezucker im Rohrzucker, von Glycose im Harn. — Wird zu einer heissen alkalischen Lösung von Pikrinsäure oder eines pikrinsauren Alkali's etwas von einer blausäurehaltigen Flüssigkeit oder von einem gelösten Cyanalkalimetall hinzugefügt, so färbt sich die Mischung alsbald tief violettroth durch Bildung einer anderweitigen substituirten Säure, welche die Namen **Isopurpursäure** (**Hlasiwetz**) und **Pikrocyaminsäure** (**Baeyer**) erhalten hat. Pikraminsäure.

5. Die Harze und diesen verwandte Stoffe.

§ 132. Die **Harze** sind organische Producte, welche fast ausschiess[lic]h aus dem Pflanzenreiche abstammen und entweder unmittelbare Erzeug[nis]se des pflanzlichen Organismus sind, oder auch sehr häufig secundär [durch] einer Entmischung ätherischer Oele durch den atmosphärischen Sauer[sto]ff hervorgehen. Sie fliessen entweder in ätherischen Oelen gelöst aus [der] Rinde der Bäume und Sträucher hervor und erhärten an der Luft, in [Fol]ge der Verdampfung des Lösungsmittels, oder sie sind, dem Campher [äh]nlich, in dem Innern der Stämme und Wurzelstöcke abgelagert. Aus [Pfl]anzentheilen, worin sie sich nicht in grösseren Ansammlungen vorfinden, [we]rden sie nach vorgängiger Erschöpfung dieser Theile mit kaltem Was[ser] durch starken Weingeist ausgezogen (so z. B. das Jalapenharz). Eine [Au]snahme von diesem Vorkommen bildet der Bernstein, welcher, zwar [ebe]nfalls von Pflanzen (urweltlichen Coniferen) abstammend, zur Zeit nur [fos]sil oder als Auswürfling des Meeres, besonders der Ostsee, vorkommt. Vorkommen der Harze.

Die rohen Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde [(Ha]rtharze, z. B. Fichtenharz, Mastix, Sandarak, Copal, Bernstein), oder [wei]ch und biegsam (Weichharze, z. B. Asafötida, Galbanum, Sagapen), in [der] Wärme meistens ohne Zersetzung schmelzbar, aber niemals ohne Zer[set]zung verdampfbar, entzündlich und mit heller russender Flamme ver[bre]nnlich. Mehrentheils leichter als Wasser, manche aber auch darin un[ter]sinkend (Guajakharz), in Wasser unlöslich, mehrentheils löslich in star[ke]m Weingeist (unlöslich z. B. Copal, Bernstein), Chloroform und Schwe[fel]kohlenstoff, in Aether theils löslich, theils nicht (z. B. das ächte Jalap[en]harz), ebenso in ätherischen und fetten Oelen (unlöslich in Terpentinöl, [z.] B. Jalapenharz, Scammoniumharz, Guajakharz). Viele derartige Lö[sun]gen von Hartharzen in Weingeist, Terpentinöl, Leinöl stellen die ver[sch]iedenen Harzfirnisse dar, welche je nach der Art des angewandten [Ha]rzes oder des Lösungsmittels unterschieden werden. Manche Harze sind [ers]t nach einer vorgängigen Schmelzung dem einen oder dem andern Lö[sun]gsmittel zugängl[ich] ... der Copal und der Bernstein. — Mit den Al[kal]ien geben man[che] ...e seifenartige Verbindungen ein, welche, wie Allgemeine Eigenschaften der Harze.

die eigentlichen Seifen, mit Wasser schäumen, aber durch Kochsalz nic
abgeschieden werden, wohl aber in wässeriger Lösung mit Erd- und M
tallsalzen zusammengebracht in ähnlicher Weise, wie die eigentlichen S
fen, zersetzt werden. Von den hierbei entstehenden unlöslichen Harzseif
sind viele in Weingeist und ätherischen Oelen löslich, und manche v
Harzseifen. diesen Lösungen lassen sich als Firniss benutzen. Manche Harzseifen w
den durch ein Uebermaass von alkalischer Lauge aus ihrer wässerig
Lösung abgeschieden (Fichtenharzseife, Perubalsamharzseife), andere ni
(Guajakharzseife, Jalapenharzseife). Verdünnte Mineralsäuren scheiden
der wässerigen Lösung einer Harzseife das Harz unverändert wieder
(eine Ausnahme bieten die alkalischen Lösungen des Jalapen- und des Sc
moniumharzes dar). — Von conc. Schwefelsäure werden viele Harze in
Kälte gelöst und durch Wasser unverändert abgeschieden; in der Wär
erfolgt Zersetzung. Die Wirkung der Salpetersäure ist verschieden je n
der Concentration, der Dauer der Einwirkung und der Art des Harzes.
liefert das sogenannte gelbe Harz von Botanybay (von *Xanthorrea has*
abstammend) sehr viel Pikrinsäure; die Schleimharze liefern Styphn
säure (auch Oxypikrinsäure genannt, weil sie 2 Aeq. Sauerstoff m
enthält, als die Pikrinsäure), welche nicht bitter, sondern zusammen
hend (daher der Name) schmeckt.

Die natürlichen Harze sind nicht homogen. Die rohen oder natürlichen Harze sind übrigens selten reine Ha
sondern mehrentheils Gemenge aus solchen und nichtharzigen Einmeng
gen, denen sie die weiche Consistenz und die besondere Färbung, fe
Geschmack, Geruch und theilweise Auflöslichkeit in Wasser verdan
Besonders reich an solchen Einmengungen sind die sogenannten Gum
harze oder Schleimharze (Ammoniak, Galbanum, Asafötida, Eup
bium, Gummigutt, Myrrhe, Weihrauch, Scammonium). Die Balsame
mehrentheils Gemenge aus Harz und vielem ätherischen Oele (Terpe
Copaivabalsam, Meccabalsam).

Perubalsam. Der Perubalsam und ebenso der flüssige Styrax dagegen sind co
cirte Gemenge eigenthümlicher Art, welche bei der Destillation mit Wasser
oder doch nur sehr wenig ätherisches Oel liefern. Der Perubalsam ist im We
lichen eine Auflösung von Harz, welches mit dem Harz des Tolubalsams iden
zu sein scheint, Zimmtsäure und Benzoësäure in einem schwierig verflüchtigb
öligen Körper, Cinnamein oder zimmtsaures Benzoyloxyd = $C^{14}H^{7}O, C^{18}H$
welches mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat heiss behandelt zi
saures Kali und Benzoylalkohol (Peruvin) = $C^{14}H^{8}O^{2}$ liefert. Das spec. Gew
des ächten Perubalsams schwankt zwischen 1,15—1,16 bei 17½° C.; ein
chen daher, welches bei dieser Temperatur 100 Gran Wasser fasst, fasst
Perubalsam 115—116 Gran, und bietet das sicherste Mittel, das Unvermisch
desselben mit einem ätherischen oder fetten Oele oder Weingeist festzustellen.
beruht hierauf auch die Probe mittelst einer Kochsalzlösung von 18 % Koch
gehalt (spec. Gewicht = 1,134 bei 17½° C.), worin ächter Perubalsam beim
tröpfeln noch untersinken muss. — Der flüssige Styrax enthält ausser Harz e
Styrax. falls freie Zimmtsäure und eine krystallisirbare fettige Substanz, Styracin gen
welche zimmtsaures Cinnamyloxyd = $C^{18}H^{9}O, C^{18}H^{7}O^{3}$ ist und mit Aetzkali
handelt zimmtsaures Kali und Zimmtalkohol (Styron) liefert. Mit Wasser des
giebt der flüssige Styrax auch ein ölhaltiges Destillat, was mit dem Peruba
nicht der Fall ist. Dieses Oel, Styrol genannt, hat die Zusammensetzung C
und ist mit dem Cinnamol identisch, welches man durch Destillation von Zi
säurehydrat mit Aetzkalk erhält, nämlich $C^{18}H^{8}O^{4} + 2CaO = 2CaOCO^{2} + C$

Aber auch die reinen Harze sind selten homogene Körper, son
mehrentheils Gemenge aus verschiedenen Harzen, welche entweder in

Gemengtheile der natürlichen Harze.

sammensetzung und den besonderen Eigenthümlichkeiten von einander weichen, oder in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung ar identisch, aber in den Eigenschaften (Auflöslichkeitsverhältnisse, Krylisationsfähigkeit u. dgl.) verschieden, folglich isomer sind. Man pflegt wöhnlich diese isomeren harzigen Gemengtheile natürlicher Harze durch chstaben des griechischen Alphabets zu unterscheiden, so spricht man n α- und β-Harz des Copaivabalsams, von α-, β-, γ- und δ-Harz des pals u. s. w. Die reinen Harze, besonders die in häufigster Menge rkommenden, sind meistens geschmack- und geruchlos und ohne auffalde Wirkung auf den Thierkörper. Wo dies nicht der Fall ist, rührt gewöhnlich von einem Rückstand an ätherischem Oele oder anderweien Einmengungen her. Indess giebt es auch Harze, welche, ohne ätheches Oel zu enthalten, durch einen besondern scharfen Geschmack oder e drastische Wirksamkeit specifisch charakterisirt sind, wie z. B. das phorbiumharz, das Guttiharz, das Jalapen- und Scammoniumharz. Gehnlich sind die reinen Harze auch farblos oder wenig gelblich oder äunlich, einige aber doch auch eigenthümlich gefärbt, so das Guajakd Guttiharz, das sogenannte Drachenblut, die Harze der Rhabarberurzel (Erythroretin und Phäoretin, d. h. Roth- und Braunharz), der harge Farbstoff der Wurzel von *Anchusa tinctoria* u. a. Sie sind meistens norph, einige aber auch krystallisirbar, so das saure Harz des Fichtenarzes, die Sylvinsäure.

Zusammensetzung der Harze.

Die reinen Harze bestehen ausschliesslich aus Kohlenstoff, Wasserstoff d Sauerstoff; ersterer ist, wie in den ätherischen Oelen, vorherrschend, d letzterer in geringster Menge vorhanden, so dass er lange nicht zur asserbildung mit dem vorhandenen Wasserstoff ausreicht. Von den gengten Harzen enthalten wohl einige auch Stickstoff und Schwefel (Asatida). Rücksichtlich der quantitativen Zusammensetzung sind bis jetzt erhältnissmässig nur wenige Harze untersucht, wo aber dies geschehen, at man die Zusammensetzung häufig in sehr einfacher Beziehung zu der usammensetzung des gleichzeitig vorkommenden ätherischen Oels stehend efunden. Dies ist besonders bei den Camphènen der Fall. Es ist zu en Elementen des Oels eine gewisse Quantität Sauerstoff getreten, und leichzeitig ein Theil des Wasserstoffs in Wasser übergeführt und letztees theilweise mit dem entstandenen sauren Harze als Hydratwasser verunden geblieben, so mit den verschiedenen isomeren Harzen des Terpentins, der Sylvin-, Pinin- und Pimarsäure, deren Zusammensetzung der Formel $HO, C^{40}H^{29}O^{3}$ entspricht, folglich $C^{40}H^{32} + 6O = HO, C^{40}H^{29}O^{3} + 2HO$.

Chemisches Verhalten.

In Betreff des chemischen Verhaltens bieten die Harze ebenfalls manche Verschiedenheiten dar; einige sind entschieden sauer (die Harze des Terpentins, des Copaivabalsams), röthen in weingeistiger Lösung Lackmuspapier, treiben aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und verbinden sich in bestimmten Verhältnissen mit den Basen entweder unmittelbar oder durch Wechselzersetzung zu Salzen, sogenannte Harzseien (vgl. S. 228) bildend. Andere zeigen ein solches Verhalten nur in eringem Grade (die Harze des Gummilacks, welche sich in wässerigen ösungen von kohlensauren Alkalien, Borax lösen, ohne die Säure auszueiben, sogenannte Wasserfirnisse liefern, wovon man besonders in der

Hütmacherei Anwendung macht); noch andere verhalten sich vollkommen neutral, z. B. die Harze des Copals. Manche Harze sind gepaarte Verbindungen ganz eigenthümlicher Art und reihen sich den Glycosiden an, so das Jalapenharz, das Scammoniumharz, das Guajakharz.

Jalapenharz. Das als Arzneimittel sehr wichtige Jalapenharz wird aus den Wurzelknollen von *Convolvulus Jalapa* oder *Schiedeanus* gewonnen, indem man zu diesem Zwecke diese letzteren zunächst in Wasser einweicht, dann fein zerschneidet und nach oberflächlichem Austrocknen wiederholt mit höchst rectificirtem Weingeist in der Wärme behandelt. Die vereinigten Tincturen werden absetzen gelassen, klar abgegossen, das letzte filtrirt und aus einem zweckmässigen Destillirapparate der Weingeist abdestillirt. Das rückständige weiche hydratische Harz wird mit destillirtem Wasser wiederholt ausgewaschen, bis dieses ungefärbt bleibt, dann im Wasserbade unter Umrühren vollständig ausgetrocknet. Die Ausbeute beträgt zwischen 9—12 %. Das also gewonnene ächte Jalapenharz ist in Terpentinöl ganz unlöslich, in Weingeist sehr löslich, in Aether nur zum kleinsten Theile löslich. Es ist somit ein Gemenge aus zwei verschiedenen Harzen.

Der in Aether unlösliche Antheil beträgt $^9/_{10}$ und wohl darüber vom Ganzen, macht daher bei weitem den vorherrschenden Gemengtheil des ächten Jalapenharzes aus. Jalapin. Man hat es Jalapin genannt. Die quantitative Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{62}H^{50}O^{32}$. Bei der Behandlung mit alkalischen Laugen geht es unter Aneignung von 3HO in Jalapinsäure (Rhodeoretinsäure) = $C^{62}H^{53}O^{35}$ über, welche in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether löslich ist. Diese Lösungen reagiren sauer. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure geht das Jalapin unter Theilnahme von 11 Aeq. Wasser in Jalapinol (Rhodeoretinol) = $C^{26}H^{25}O^{7}$ über, eine in Weingeist und Aether lösliche, neutrale, fettartige, krystallisirbare Substanz, und 3 Aequivalente Glycose ($C^{36}H^{36}O^{36}$). Wird das neutrale Jalapinol nachträglich mit alkalischen Lösungen behandelt, so giebt es Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser ab, wird sauer und geht in die in Aether und Weingeist ebenfalls lösliche Jalapinolsäure (Rhodeoretinolsäure) = $C^{26}H^{24}O^{6}$ über.

Der in Aether lösliche Antheil des Jalapenharzes, welcher nur den kleinsten Theil des ächten Jalapenharzes ausmacht, bildet den bei weitem vorherrschenden Gemengtheil des Harzes der Wurzeln von *Convolvulus Orizabensis* (sogenannte *Stipites Jalapae*). Convolvulin. Man hat denselben Convolvulin und auch Scammonin (weil er ebenfalls den in Weingeist und Aether löslichen Antheil des von *Convolvulus Scammonia* abstammenden Scammoniums bildet) genannt. Das Convolvulin oder Scammonin ist mit dem Jalapin homolog, enthält auf dieselbe Menge Sauerstoff je 6 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff mehr, also = $C^{68}H^{56}O^{32}$, und liefert unter denselben Verhältnissen Scammoninsäure = $C^{68}H^{59}O^{35}$, Scammoninol = $C^{32}H^{31}O^{7}$ und Scammoninolsäure = $C^{32}H^{30}O^{6}$. Scammoninol und Scammoninolsäure mit Salpetersäure behandelt liefern Ipomsäure = $C^{20}H^{18}O^{8}$ (mit Brenzölsäure isomer). Scammonin und Scammoninsäure liefern ausserdem Kleesäure. Ebenso verhalten sich Jalapinol und Jalapinolsäure, Jalapin und Jalapinsäure.

Kautschuk. § 133. An die Harze schliessen sich die Kautschuckkörper an, indem sie mit diesen ein ähnliches Vorkommen, ähnliche Lösungsmittel, dieselbe Nichtflüchtigkeit und dasselbe Verhalten beim Erhitzen haben, doch aber in anderer Beziehung manche Eigenthümlichkeiten darbieten. Sie finden sich in den Milchsäften gewisser Pflanzen, namentlich der Euphorbiaceen, Urticeen, Apocineen, unter der Form von Kügelchen emulsionsartig aufgeschwemmt. Im vollkommen reinen Zustande sind sie farblos, fest und entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen ausserordentlich elastisch. Einmal zusammengeballt und fest geworden, lassen sie sich nicht mehr in Wasser fein zertheilen. Sie sind amorph, neutral, geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, darin und in Weingeist unlöslich, durch ätzende saure und alkalische Gase wenig angreif-

bar, löslich in vollkommen reinem Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und flüchtigen Brandölen, enthalten als Bestandtheile nur Kohlenstoff und Wasserstoff in den Gewichtsverhältnissen von 48 : 7, schmelzen bei 120—125° und bilden dann eine schmierige, äusserst zähe Masse, die nur nach längerer Zeit wieder fest wird. In höherer Wärme erleiden sie eine weitergehende Veränderung, fangen bei Annäherung eines brennenden Körpers leicht Feuer und brennen dann mit gelber stark russender Flamme fort. Der trockenen Destillation unterworfen, liefern sie sehr viel flüchtiges Brandöl, welches ein Gemenge aus mehreren durch fractionirte Destillation theilweise von einander trennbaren besondereren Oelen ist, welche die Namen Kautschén (siedet bei + 140°), Kautschin (siedet bei 171°), Heveën (siedet bei 315°) u. s. w. erhalten haben.

Am bekanntesten unter den Kautschuckkörpern rücksichtlich der Häufigkeit des Vorkommens und der mannigfaltigen technischen Anwendung sind der gemeine Kautschuck, gewöhnlich *Gummi elasticum*, und die Gutta Percha. Erstere wird besonders von *Siphonia elastica* (in Südamerika), letztere von *Isonandra Gutta* (in Malakka, Borneo) geliefert. Durch innige Vermischung mit Schwefel erhalten sie manche nützliche Modificationen ihrer ursprünglichen Eigenthümlichkeiten, und heissen dann vulcanisirt. Sie haben in diesem Zustande die Eigenschaft, auch in der Kälte biegsam und elastisch zu bleiben und fernerhin nicht mehr durch flüchtige Oele angegriffen zu werden, während sie ätzenden sauren und alkalischen Gasen denselben Widerstand leisten wie zuvor. — Der vulcanisirte Kautschuck gehört überhaupt zur Zeit zu den werthvollsten Hilfsmitteln der chemischen Praxis. Durch Anwendung der daraus gefertigten Röhren, tubulirten Stöpsel, Kappen u. s. w. hat die Zusammensetzung und Handhabung auch der complicirtesten Apparate eine ausserordentliche Erleichterung und Sicherheit erlangt. Vulcanisirter Kautschuck.

Dem Kautschuck in manchen Beziehungen verwandt, durch einen bedeutenden Sauerstoffgehalt aber zunächst wesentlich davon unterschieden, ist das Viscin, welches besonders in reichlicher Menge in den Beeren der Mistel (*Viscum album*) enthalten ist und zur Bereitung des Vogelleims dient. Viscin.

6. Die Gruppe der Alkohole, Aldehyde, Aethere und diesen verwandten Körper.

§ 134. Der Name Alkohol, aus dem Arabischen abstammend, bedeutet das Schärfste, Feinste, Reinste einer Sache, und wird auch gegenwärtig in der Pharmacie zuweilen noch in gleicher Bedeutung gebraucht, wie z. B. *Alkohol Martis*, feinstes Eisenpulver, *Alkohol Aceti*, reinste oder stärkste Essigsäure. Im engeren Sinne jedoch bezeichnet man damit den eigentlichen brennbaren geistigen Bestandtheil der gegohrenen Flüssigkeiten, also in erster Linie den sogenannten Weingeist (*Alkohol Vini*), und in einem weitern allgemeinen Sinne die diesem in der Zusammensetzung und im allgemeinen chemischen Verhalten ähnlichen organischen Körper. Die Alkohole kommen natürlich nicht fertig gebildet vor, sondern treten nur als Entmischungsproducte anderer organischer Körper ausserhalb des Organismus auf. Es sind neutrale, ausschliesslich kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoffgehalt weit mehr beträgt, als zur Bildung von Wasser mit dem vorhandenen Sauerstoff erforderlich. Sie zeigen gewissen chemischen Agentien gegenüber übereinstimmende Verhältnisse und liefern dabei auch ähnliche abgeleitete Producte, nämlich: Was man unter Alkohol versteht.

Allgemeines Verhalten der Alkohole.

a. Sie gehen unter dem Einflusse oxydirender Agentien durch Wa-serstoffabgabe in Aldehyde über.

b. Sie gehen unter dem weiter fortgesetzten Einflusse derselb Agentien durch Wasserstoffabgabe und Aufnahme von Sauerstoff Säuren über.

c. Sie gehen unter dem Einflusse von die Bildung von Wasser h vorrufenden Agentien durch Abgabe der Hälfte des in einem Molecül od einem Aequivalente derselben enthaltenen Sauerstoffs in der Form v Wasser auf Kosten des eigenen Wasserstoffs in sogenannte Aethere üb

d. Sie gehen durch Abgabe allen Sauerstoffs in der Form von Wa auf Kosten des eigenen Wasserstoffs in sauerstofffreie Kohlenwasserst (Alkoholene genannt) über, aus denen in geeigneter Weise durch Assimil tion von Wasser der ursprüngliche Alkohol wieder regenerirt werden ka

e. Sie gehen durch Substitution eines Theils ihrer Wasserelement durch Säuren in salzähnliche Verbindungen (Halide), sogenannte neutra säurehaltige Aethere, über, aus deren weiterer Vereinigung mit Säurehy draten die sauren Aethere oder sogenannten Aethersäuren hervorgeh Aus beiden kann durch Wiederaufnahme von Wasserelementen und Au tritt der Säure der ursprüngliche Alkohol wieder regenerirt werden.

Verschiedene Gruppen von Alkoholen.

Man unterscheidet in Betreff des Sauerstoffgehalts und der dadurch bedingten quantitativen chemischen Wirksamkeit zunächst drei Gruppen von Alkoholen, nämlich:

A. Alkohole, deren Aequivalent 2 Aequivalente Sauerstoff einschliesst und welche auch als 1 atomige oder 1 säurige Alkohole bezeichnet werden, weil in ihnen 1 Aequivalent Wasserelement durch 1 Aequivalent Säure vertretbar ist, z. B. der gemeine, Wein- oder Aethylalkohol = $C^4H^6O^2$.

B. Alkohole, welche in 1 Aequivalent 4 Aequivalente Sauerstoff enthalten, und in denen 2 Aequivalente Wasserelemente durch 2 Aequivalente einer 1 basischen Säure vertretbar sind. Sie werden 2 atomige oder 2-säurige Alkohole oder auch Glycole genannt, z. B. Aethylenalkohol oder Aethylenglycol = $C^4H^6O^4$ (§ 144).

C. Alkohole mit 6 Aequivalenten Sauerstoff und 3 Aequivalenten vertretbaren Wasserelementen, daher 3 atomige oder 3 säurige Alkohole, z. B. Glycerylalkohol oder Glycerin = $C^6H^8O^6$ (§ 125).

Am zahlreichsten und in den verschiedensten Beziehungen am ausführlichsten erforscht, sind die Alkohole der ersten Gruppe, von der mehrere homologe Reihen unterschieden werden, nämlich:

Alkohole der Methylreihe.

a. Die Alkohole der Methylreihe, deren quantitative Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{n+2}O^2$ entspricht. Das niederste Glied ist der Methylalkohol = $C^2H^4O^2$, von dem auch der Gattungsname hergenommen ist. Sein Siedepunkt ist = 60° C. In den höheren Gliedern nehmen bei gleichbleibendem Sauerstoffgehalte Kohlenstoff und Wasserstoff um je 2 Aequivalente zu und der Siedepunkt steigt um nahehin 18°. Alle sind ohne Ausnahme leichter als Wasser. Die unteren Glieder s

mit Wasser mischbare Flüssigkeiten; die höhern sind ölige Flüssigkeiten, welche mit Wasser nicht mehr in allen Verhältnissen mischbar sind; die höchsten Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und im Wasser ganz unlöslich. Kalium oder Natrium und Säuren gegenüber verhalten sie sich wie Oxydhydrate (= $C^nH^{n+1}O, HO$) und werden dem entsprechend zuweilen auch benannt. Die Alkalimetalle veranlassen nämlich in Berührung damit das Freiwerden von 1 Aequivalent Wasserstoff, und werden zu Oxyd, welches mit dem Rest verbunden bleibt. Die Säuren erzeugen damit theils direct, theils indirect unter Austritt von 1 Aequivalent Wasserelementen neutrale Verbindungen. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie unter gleichzeitiger Bildung von gewässerterer Schwefelsäure in Aetherschwefelsäuren oder saure schwefelsaure Aethersalze übergeführt (§ 139). Mit schmelzendem Kalihydrat in Wechselwirkung gehen sie unter Austritt von 4 Aequivalenten Wasserstoff, wovon 1 dem Hydratwasser des Alkali's, 3 dem Alkohol selbst entstammen, in Säuren über. Dieselben Säuren, werden auch unmittelbar aus diesen Alkoholen durch Einwirkung oxydirender Agentien erzeugt, und bilden die homologe Reihe der Alkoholsäuren der Methylalkoholgruppe, deren niederstes Glied die Ameisensäure oder Formylsäure = $C^2H^2O^4$ oder HO, C^2HO^3 ist, und welche daher auch als Säuren der Ameisensäurereihe bezeichnet werden. (vgl. § 145 D. a.) Methyl-alkohole.

b. Die Alkohole der Benzylreihe, deren quantitative Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $C^nH^{n-6}O^2$ darstellbar ist, hat als Typus den Benzylalkohol = $C^{14}H^8O^2$, dessen Siedepunkt = 206° C.; in den höhern Gliedern nehmen bei gleichbleibendem Sauerstoffgehalt Kohlenstoff und Wasserstoff ebenfalls um je 2 Aequivalente, der Siedepunkt um nahe 12° C. zu. Es sind ohne Ausnahme ölige, mit Wasser nicht mischbare, darin untersinkende Flüssigkeiten. Sie liefern durch Oxydation die Alkoholsäuren der Benzylalkoholreihe, als deren Typus die Benzoësäure gilt (vgl. § 145 D. c.) Benzyl-alkohole.

c. Die Alkohole der Cinnamylreihe = $C^nH^{n-8}O^2$, deren bekanntestes Glied der Zimmt- oder Cinnamylalkohol = $C^{18}H^{10}O^2$ ist. Davon abgeleitete Producte sind das Zimmtöl, die Zimmtsäure (§ 160) und das Styracöl (S. 228). Cinnamyl-alkohole.

d. Die Alkohole der Allylreihe = $C^nH^nO^2$, deren Typus der Allylalkohol = $C^6H^6O^2$ ist. Von diesem letztern abgeleitete Körper sind das Acrolein (§ 125), die Acrylsäure (§ 145 D. b.), das ätherische Knoblauchöl und ätherische Senföl (§ 127). Allyl-alkohole.

Von diesen verschiedenen Arten von einsäurigen Alkoholen sind nur einige wenige aus der Gruppe der Methylalkaholreihe unmittelbar pharmaceutisch wichtig, nämlich:

der Holz- oder Methylalkahol = $C^2H^4O^2$
der Wein- oder Aethylalkahol = $C^4H^6O^2$
der Fusel- oder Amylalkahol = $C^{10}H^{12}O^2$.

Die ersteren Namen sind von dem Namen des Rohproducts abgeleitet, woraus sie grösstentheils gewonnen werden, die letzteren von dem Namen des organischen Radicals, welchen man als darin präformirt voraussetzt.

Holzalkohol.

§ 135. Der Holz- oder Methylalkohol tritt vorzugsweise als Entmischungsproduct des Holzes auf bei dem Processe der trockenen Destillation. Er ist in der dabei gewonnenen mit Wasser mischbaren sauren Flüssigkeit, dem sogenannten Holzessig, enthalten und zwar mit vielen andern empyreumatischen Nebenproducten gemengt. Dieses rohe Destillat wird zunächst über gebranntem Kalk rectificirt, wodurch die Säure und mehrere empyreumatische ölige Producte davon getrennt werden; das Rectificat, welches nun durch Ammoniak alkalisch reagirt, wird mit Schwefelsäure neutralisirt, darauf von Neuem zuerst für sich allein, dann abermals über Aetzkalk destillirt und dieses letztere Destillat (roher Holzgeist) mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt. Nach einigen Tagen wird diese Lösung aus dem Wasserbade vollständig abdestillirt, und der Rückstand, im Wesentlichen eine Verbindung von Methylalkohol mit Chlorcalcium, welche bei einer Temperatur unterhalb dem Siedepunkte des Wassers nicht zersetzt wird, nun mit Wasser gemengt und weiter destillirt. Das nun aus wasserhaltigem Methylalkohol bestehende Destillat wird Behufs vollständiger Entwässerung noch zweimal über gebranntem Kalk rectificirt. — Eine andere Methode, chemischreinen Methylalkohol darzustellen, ist von Wöhler angegeben und besteht in Folgendem: Man vermischt rohen Holzgeist allmälig und unter Vermeidung von Erhitzung mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure und destillirt das braune Gemisch noch 24 Stunden über zwei Gewichtstheile sauren oxalsauren Kali's (Sauerkleesalz). Es geht zuerst eine flüchtige brennbare Flüssigkeit über und dann kommt in dem Halse der Retorte erstarrendes oxalsaures Methyloxyd (Methyl-Oxaläther) vor. Man wechselt nun die Vorlage und setzt die Destillation fort, so lange noch von diesem Aether übergeht, den man durch gelindes Erwärmen aus dem Retortenhalse abfliessen lässt, nach dem Wiedererstarren zwischen Fliesspapier auspresst und darauf durch längeres Schmelzen bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Wassers von der geringen Menge anhängender flüchtiger Producte befreit. Durch Destillation mit Wasser wird nun diese Verbindung zersetzt in Oxalsäure, welche zurückbleibt, und Methylalkahol, welcher mit Wasser überdestillirt und durch Rectification über Aetzkalk entwässert werden kann. — Noch eine andere Methode ist von Carius angegeben und beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher benzoësaures Methyloxyd sich erzeugen lässt, dessen Unlöslichkeit in Wasser und leichter Zersetzbarkeit durch eine wässerige Lösung von Aetznatron. Man bereitet sich daher zunächst benzoësaures Methyloxyd durch Auflösen von Benzoësäure in überschüssigem rohen Holzgeiste, Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoffgas, 2—3stündige Digestion im Wasserbade, Destillation und Waschen der über 100° C. überdestillirten Flüssigkeit mit kaltem Wasser. Den also gewonnenen Aether zerlegt man nun, indem man ihn in einem langhalsigen Kolben mit aufsteigendem Kühlrohre mit einer Lösung von wenig überschüssigem Aetznatron in 3—4 Theilen Wasser 2—3 Stunden im Wasserbade digerirt, dann den Alkohol abdestillirt und über Aetzkalk rectificirt. — Das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens* (Canadischer Thee), welches im Handel auch den Namen Wintergreen-Oel führt, wird im Wesentlichen von einer dem vorerwähnten benzoësauren Methyloxyd ähnlichen Verbindung, nämlich von salicylsaurem Methyloxyd = $C^2H^3O, C^{14}H^5O^5$, ausgemacht und kann daher in gleicher Weise zur Darstellung von reinem Methylalkohol und nebenbei auch von Salicylsäure benutzt werden.

Dessen Reindarstellung

und Eigenschaften.

Der reine Methylalkahol ist eine sehr dünnflüssige, farblose, mit Wasser in jedem Verhältnisse ohne Trübung mischbare neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruche und brennendem Geschmacke, einem spec. Gewicht = 0,798 bei + 20° und = 0,818 bei 0°, siedet bei + 60° C., ist ein Auflösungsmittel für ätherische Oele, Harze und viele andere Stoffe, brennt, angezündet, mit wenig leuchtender Flamme. — Der rohe Holzgeist kann anstatt des Weingeistes als Brennmaterial dienen und wird auch bereits zu solchem Zwecke benutzt, besonders in England, wo der Weingeist in Folge der hohen Besteuerung einen hohen Preis hat. Nur zu geistigen Getränken und Tincturen kann er statt Weingeistes nicht verwandt werden, da er einen von dem des letzteren sehr verschiedenen unangenehmen Geschmack besitzt. Doch sind in England bereits Verfälschungen des Weingeistes mit Holzgeist vorgekommen. Nach Ure kann diess am leichtesten mittelst pulverigen Aetzkali's erkannt werden. Der Holzgeist wird nämlich durch Aetzkali sogleich gebräunt, während dieselbe Menge Kali den Weingeist erst nach mehreren Stunden färbt. Wenn der Weingeist auch nur 2%

geist enthält, so nimmt er schon nach 10 Minuten eine gelbliche und nach r halben Stunde schon eine braune Färbung an. Der Weingeist muss jedoch ch destillirt und nicht in Holzgefässen aufbewahrt gewesen sein.

Gewinnung des Weinalkohols.

§ 136. Der **Wein- oder Aethylalkohol** ist ein Entmischungsproduct zuckeri- Flüssigkeit bei dem Processe der sogenannten weinigen Gährung, wobei 1 quivalent Glycose = $C^{12}H^{12}O^{12}$ in 4 Aequivalente Kohlensäure = $4CO^2$ und Aequivalente Weinalkohol = $2C^4H^6O^2$ zerfällt. Diese Erzeugung von Weinkohol ist die wesentlichste Grundlage mehrerer sehr wichtiger Industriezweige, der Wein-, Bier- und Branntweinfabrication. Aus allen diesen weinalkoholltigen Flüssigkeiten wird der Weinalkohol mittelst fractionirter Destillation, zuzt mit Anwendung entwässernder Mittel (Aetzkalk, Chlorcalcium, entwässerter upfervitriol) abgeschieden. Der Weinalkohol enthält im reinsten Zustande in 0 Theilen 52,67 Kohlenstoff, 12,90 Wasserstoff und 34,43 Sauerstoff, was in equivalenten ausgedrückt die einfachste Formel C^2H^3O giebt. Diese entspricht ohl den chemischen Verhältnissen des Methyloxyds, aber in keiner Weise denen s Aethylalkohols, sondern muss zu diesem Zwecke verdoppelt werden. Methylher und Aethylalkohol sind daher zwar isomer, aber physikalisch und chemisch rchaus verschieden. Der Methyläther ist noch tief unter 0° ein Gas, der Aethylkohol ist ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von angenehmem durchdrinnden Geruche, brennendem Geschmacke, ist sehr leicht entzündlich, besitzt ein pecifisches Gewicht = 0,794 bei + 15 °C. und = 0,81 bei 0 °, siedet bei + 78 °C., ird erst bei — 95° fest, ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wobei erdichtung und in Folge dessen Wärmeentwickelung stattfindet. Die stärkste erdichtung zeigt sich beim Vermischen von 55 Vol. reinem Weingeiste mit 45 Vol. Vasser. Anstatt 100 Vol. erhält man nach geschehener Abkühlung nur 96,2 Vol., nd es hat somit eine Verdichtung um 3,8 % stattgefunden. Umgekehrt findet eim Vermischen von verdünntem Weingeist von 0,966 specifischem Gewicht welcher somit sehr nahe 76 % Wasser enthält) mit mehr Wasser bei jedem Vasserzusatze eine Ausdehnung statt, und es liefern 100 Vol. solchen Weingeistes it 50 Vol. Wasser 153 Vol. Mischung. Der Weingeist löst viele luftförmige,*) lüssige und feste Stoffe, welche in Wasser entweder ganz unlöslich oder verhältissmässig nur wenig löslich sind, und gehört überhaupt zu den angewandtesten Lösungs- und Trennungsmitteln. Auch geht derselbe mit manchen Körpern krystallisirbare Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, so mit Chlorcalcium, alpetersaurer Magnesia; solche Verbindungen werden **Alkoholate** genannt. Kalium und Natrium allmälig in reinen Weingeist eingetragen, veranlassen unter Entwickelung von Wasserstoffgas die Bildung von Aethyloxyd-kali oder Aethyloxyd-natron, nämlich $K + C^4H^6O^2 = H + KO,C^4H^5O$, und es verhält sich somit der Aethylalkohol dem Kalium und Natrium gegenüber wie Aethyloxydhydrat = HO, C^4H^5O.

Officinelle Arten.

In der chemischen und in der pharmaceutischen Praxis werden bezüglich des geringern oder grössern Wassergehaltes verschiedene Sorten von Weingeist unterschieden, nämlich:

Spiritus Vini absolutus, sogenannter **absoluter oder wasserfreier Weingeist**. Das unter diesem Namen im Handel vorkommende Präparat besitzt selten ein specifisches Gewicht unter 0,80 bei + 15° C. und enthält daher immer noch zwischen 2 und $2^1/_2$ Gewichtsprocente Wasser. Man erhält solchen Weingeist leicht, indem man 1 Theil staubig trockenes Chlorcalcium in 4 Theilen Weingeist von 0,810 specifischem Gewicht löst und hiervon im Wasserbade $^3/_4$ abdestillirt, wobei es aber jedenfalls zweckmässig ist, den zuerst übergehenden zehnten Theil für sich aufzufangen, da dieser durch Condensation der im Kühlapparate enthaltenen feuchten Luft und wohl auch Feuchtigkeit eine nicht unerhebliche

* Nach **Döbereiner** nimmt absoluter Weingeist in Berührung mit der Luft 11 Volumprocente einer Luft auf, welche dem Volum nach ⅓ Sauerstoffgas und ⅔ Stickgas enthält. Beim Vermischen mit gleich viel Wasser entweicht fast ⅔ von dieser Luft, daher auch das Perlen und Schäumen beim Vermischen von Weingeist mit Wasser, was natürlich um so stärker sich zeigt, je stärker, d. h. um je weniger verdünnt, der Weingeist ist.

Verdünnung erfahren haben kann. Um den im Destillirapparate beim Chlorcalcium zurückgebliebenen Antheil des Weingeistes nicht zu verlieren, fügt man, nachdem die Vorlage gewechselt worden, etwas Wasser zu und destillirt weiter. — Bedarf man zu irgend einem Zwecke eines vollkommen wasserfreien Weingeistes, so stellt man sich diesen am besten *ex tempore* und ohne alle Destillation auf die Art dar, dass man zu in einer starken und wohl verschliessbaren Flasche befindlichen 8 Theilen absoluten Weingeistes des Handels allmälig unter zeitweiligem Umschütteln 1—2 Gewichtstheile vollkommen entwässerten Kupfervitriol zufügt, das Gefäss dann fest verschliesst, noch einige Male während eines Tages wohl umschüttelt und den Inhalt sich dann klären lässt. Die klare Flüssigkeit enthält nicht die geringste Spur von Kupfersalz gelöst, und lässt beim Hinzufügen einer neuen Portion von völlig weissem entwässerten Kupfervitriol diesen ungefärbt.

Alkoholisirter Weingeist.

Spiritus Vini alkoholisatus, alkoholisirter Weingeist, welcher bei einem specifischen Gewicht = 0,810—0,813 bei + 17¼° C. 94 oder 93 Volumprocente Weingeist enthält, und am zweckmässigsten durch Rectification von höchst rectificirtem Weingeiste über $^1/_4$ seines Gewichts staubig trockenen Chlorcalciums gewonnen wird.

Höchst-rectificirter Weingeist.

Spiritus Vini rectificatissimus, höchst rectificirter Weingeist, enthält bei einem specifischen Gewicht = 0,830—0,834 bei + 15° 91—90 Volumprocente oder 87—85½ Gewichtsprocente Weingeist und wird gewonnen, indem man in einem passenden Gefässe (Flasche, Kolben oder Schwefelsäureballon, je nach der Menge,) gewöhnlichen käuflichen Weingeist von 80 Volumprocenten nach Tralles (specifisches Gewicht = 0,862) mit etwa $^1/_{15}$—$^1/_{12}$ frisch ausgeglühter und grobgepulverter Holzkohle, wovon das feine Pulver abgesiebt, 10—12 Stunden hindurch digerirt, dann durch ein Perforat in dem S. 64 beschriebenen Cylinder abgiesst und aus dem Wasserbade rectificirt. Sobald etwa $^2/_3$ vom Ganzen abdestillirt sind, wechselt man die Vorlage und sammelt das ferner Uebergehende für sich auf, um es bei einer nächsten Rectification zu verwenden. Die Kohle, welche zur Reinigung gedient, wird nachträglich ebenfalls in den Cylinder gegeben und nach Zufügung von etwas Wasser der Destillation unterworfen, wodurch der darin zurückgebliebene Weingeist wieder gewonnen wird, aber allerdings etwas fuselhaltig. — Diese so eben beschriebene Behandlung des Weingeistes mit Kohle hat die Entfernung des Fuselöls zum Zweck, welches nicht selten den Weingeist des Handels verunreinigt. Gegenwärtig liefern aber die meisten Weingeistfabriken bereits so reinen Weingeist in den Handel, dass man selten in den Fall kommen dürfte, solche Reinigung in pharmaceutischen Laboratorien selbst vorzunehmen.

Spiritus Vini rectificatus. Zu höchst rectificirtem Weingeiste wird so viel destillirtes Wasser zugefügt, als nothwendig ist, um das specifische Gewicht auf 0,890—0,894 bei 15° C. zu bringen. Der Weingeistgehalt beträgt dann 70—68 Volumprocente oder 62—60½ Gewichtprocente.

Roher Weingeist.

Der gewöhnliche käufliche Weingeist (*Spiritus Vini crudus*) ist mehr oder weniger wasserhaltig; man pflegt ihn dann schlechtweg Spiritus zu nennen. Da nun der Werth des Spiritus in geradem Verhältnisse zu dem Weingeistgehalte desselben steht, so ist es für den Käufer wie für den Verkäufer von Wichtigkeit, diesen Weingeistgehalt schnell bestimmen zu können, was gewöhnlich nach Volumprocenten geschieht, d. h. indem man angiebt, wie viele Maasse oder Quarte wirklichen Weingeistes in 100 Maassen oder Quarten des betreffenden Spiritus enthalten sind. Zu solcher Kenntniss gelangt man aber am schnellsten durch Ermittelung des specifischen Gewichts solcher Mischungen, denn je niedriger das specifische Gewicht, desto reicher ist der Spiritus an Weingeist. Die Ermittelung des specifischen Gewichts geschieht mit Hülfe des Aräometers; den daraus zu folgernden Weingeistgehalt erkennt man aus nachstehender, von Tralles zu diesem Zwecke construirten Tabelle, welche die von diesem Physiker durch genaue Versuche ermittelten specifischen Gewichte von Mischungen aus reinem Weingeist und Wasser in dem Verhältnisse von 99, 98, 97 .... 1 Volum Weingeist auf so viel Wasser angiebt, dass die Mischungen denselben Raum erfüllen, den Anfangs 100 Volume des reinen Weingeistes bei einer und derselben Temperatur (12½° R. oder 15⅝° C.) einnahmen.

Tabelle über die Volumprocente Alkohol, welche im Weingeist von verschiedenen spec. Gewichten enthalten sind. Temperatur: $15^{5}/_{8}$ °C.

Verhältniss des Alkoholgehalts zum spec. Gewicht.

100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei $15^{5}/_{8}$ ° C.	100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei $15^{5}/_{8}$ ° C.	100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei $15^{5}/_{8}$ ° C.
0	0,9991	34	0,9596	68	0,8941
1	0,9976	35	0,9583	69	0,8917
2	0,9961	36	0,9570	70	0,8892
3	0,9947	37	0,9556	71	0,8867
4	0,9933	38	0,9541	72	0,8842
5	0,9919	39	0,9526	73	0,8817
6	0,9906	40	0,9510	74	0,8791
7	0,9893	41	0,9494	75	0,8765
8	0,9881	42	0,9478	76	0,8739
9	0,9869	43	0,9461	77	0,8712
10	0,9857	44	0,9444	78	0,8685
11	0,9845	45	0,9427	79	0,8658
12	0,9834	46	0,9409	80	0,8631
13	0,9823	47	0,9391	81	0,8603
14	0,9812	48	0,9373	82	0,8575
15	0,9802	49	0,9354	83	0,8547
16	0,9791	50	0,9335	84	0,8518
17	0,9781	51	0,9315	85	0,8488
18	0,9771	52	0,9295	86	0,8458
19	0,9761	53	0,9275	87	0,8428
20	0,9751	54	0,9254	88	0,8397
21	0,9741	55	0,9234	89	0,8365
22	0,9731	56	0,9213	90	0,8332
23	0,9720	57	0,9192	91	0,8299
24	0,9710	58	0,9170	92	0,8265
25	0,9700	59	0,9148	93	0,8230
26	0,9689	60	0,9126	94	0,8194
27	0,9679	61	0,9104	95	0,8157
28	0,9668	62	0,9082	96	0,8118
29	0,9657	63	0,9059	97	0,8077
30	0,9646	64	0,9036	98	0,8034
31	0,9634	65	0,9013	99	0,7988
32	0,9622	66	0,8989	100	0,7939
33	0,9609	67	0,8965		

Einfluss der Temperatur auf das spec. Gewicht des Weingeistes.

Das specifische Gewicht des Weingeistes erleidet durch Temperatur-Zu- und Abnahme noch grössere Schwankungen, als das des Wassers. Die aus der vorstehenden Tabelle gezogenen Folgerungen sind daher nur dann richtig, wenn die Ermittelung des specifischen Gewichts bei der bestimmten Temperatur, welche der Tabelle zum Grunde liegt, stattgefunden hat. Ein Weingeist von 0,849 spec. Gewicht bei $15^{5}/_{8}$ ° z. B., der danach 85 Volumprocente Weingeist enthält, würde, bei + 5° gemessen, ein grösseres specifisches Gewicht, nämlich 0,860 zeigen, und man würde daher aus dem gefundenen Gewichte, wenn man ohne Berücksichtigung der Temperatur die Tabelle benutzte, den wahren Weingeistgehalt zu gering, nämlich nur zu 81 %, finden. Umgekehrt besitzt ein Weingeist, welcher wärmer ist als + $15^{5}/_{8}$ °, ein geringeres specifisches Gewicht als bei dieser Normaltemperatur und enthält deshalb weniger Weingeist, als die Tabelle für das gefundene Gewicht angiebt. Man hat daher Tabellen entworfen, welche den aus den beobachteten specifischen Gewichte mit Hülfe jener Tabelle von Tralles abgeleiteten Weingeistgehalt eines Spiritus auf den wahren Gehalt reduciren, wenn die Bestimmung des specifischen Gewichts innerhalb der Temperaturgrenzen von

Wie bei der Berechnung zu verfahren.

0—30° ausgeführt ist. Statt solcher langer Reductionstabellen kann man jedoch folgende einfache Regel in Anwendung bringen: Die Anzahl der Temperaturgrade, um welche bei der Prüfung der Spiritus wärmer oder kälter ist als $15^5/_8$ ° C., wird mit $^4/_{10}$ multiplicirt und das Product den gefundenen Alkoholprocenten hinzuaddirt, wenn der Spiritus kälter war als + $15^5/_8$ °, dagegen von den gefundenen Alkoholprocenten abgezogen, wenn er wärmer war (Kolbe).

Man finde z. B. das specifische Gewicht eines Spiritus von 5° C. Wärme = 0,860. Diesem Gewichte entspricht nach der obigen Tabelle von Tralles ein Weingeistgehalt von 81 pCt. Der wahre Weingeistgehalt ist aber grösser, denn der Spiritus, dessen Temperatur bei der Bestimmung seines specifischen Gewichts nur 5° betrug, war um mehr als 10° kälter, als Spiritus von der Normaltemperatur ($15\frac{5}{8}$°). Man hat deshalb, jener Regel gemäss, 10 mit $\frac{4}{10}$ zu multipliciren. Das Product = 4 den gefundenen Weingeistprocenten (81 pCt.) hinzuaddirt, giebt diejenige Zahl, welche den wirklichen Weingeistgehalt ausdrückt, nämlich 85.

Will man wissen, wie viel Gewichtsprocente wasserfreien Weingeistes ein Spiritus von bekanntem specifischen Gewicht hat, so multiplicirt man das specifische Gewicht des wasserfreien Weingeistes (0,794) mit der Anzahl der Volumprocente reinen Weingeistes im fraglichen Spiritus und theilt dann das Product mit dessen specifischem Gewicht. So beträgt der Gehalt des gewöhnlichen käuflichen Spiritus von 80 Volumprocenten nach Tralles (= 0,863 specifischem Gewicht) an reinem Weingeist in Gewichtsprocenten ausgedrückt $\frac{0{,}794 \times 80}{0{,}863} = 73{,}6$.

Das specifische Gewicht des Spiritus bestimmt man in den gewöhnlichen Fällen, wo nicht gerade die strengste Genauigkeit erfordert wird, entweder durch das allgemeine Scalenaräometer (S. 45), oder durch ein Aräometer, welches für diesen speciellen Zweck so eingerichtet ist, dass auf dessen Scala anstatt des specifischen Gewichts unmittelbar die Volumprocente des Weingeistgehalts verzeichnet sind, und welches daher auch Alkoholometer (Spirituswaage) genannt wird.

Vorkommen des Fusel- oder Amylalkohols.

§ 137. Der Fusel- oder Amylalkohol wird, wie der Weinalkohol, bei der Gährung zuckeriger Flüssigkeiten erzeugt ($5C^{12}H^{12}O^{12} = 4C^{10}H^{12}O^2 + 20CO^2 + 12HO$), doch sind die besondern Verhältnisse, welche hierbei dessen Entstehung begünstigen, noch unbekannt. Man glaubte früher, dass er bei der Gährung der Kartoffelmaische unmittelbar aus dem Amylum der Kartoffeln entstehe, daher der Name Amylalkohol. Später hat man sich jedoch überzeugt, dass auch Substanzen, welche kein Amylum enthalten, so z. B. die abgepressten Weintrester, die Melasse von Runkelrübenzucker, Amylalkohol liefern. Er macht den Hauptbestandtheil des bei der Rectification des rohen Spiritus als Nebenproduct gewonnenen sogenannten Fuselöls aus und wird aus diesem, nachdem es zuvor mit alkalischem Wasser gewaschen worden, durch fractionirte Destillation abgeschieden, indem man den Theil des Destillats für sich auffängt, welcher übergeht, wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit 130—132° erreicht hat und dabei oder wenig darüber verharrt. Was vorher destillirt, ist ein Gemenge aus Weinalkohol, Wasser, Propylalkohol (= $C^6H^8O^2$, siedet bei 96°) und Butylalkohol ($C^8H^{10}O^2$, siedet bei 114°). Was weit über 132° hinaus destillirt, ist ein Gemeng aus Caproyl- oder Hexylalkohol, Oenanthyl- oder Heptylalkohol und wohl auch Capryl- oder Octylalkohol.

Der reine oder möglichst reine Amylalkohol ist eine farblose, dünne, ölige Flüssigkeit von widrigem Geruche, scharfem Geschmacke, einem specifischen Gewicht = 0,818 bei + 15°, in 39—40 Theilen Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältniss mischbar, entzündlich und mit stark leuchtender Flamme verbrennend. Mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure giebt er eine violettrothe Mischung, woraus bei baldigem Verdünnen mit Wasser der ölige Alkohol zum Theile wieder abgeschieden wird, nach längerem Stehen aber nicht mehr, indem derselbe nun vollständig in in Wasser lösliches saures schwefelsaures Amyloxyd (Amylschwefelsäure) übergegangen ist.

---

8. Aldehyde. Man bezeichnet mit dem Namen Aldehyde ung von organischen Verbindungen, welche zu den Alkoholen, den 1säurigen, in sehr naher Beziehung stehen, indem sie zu-s diesen durch Entziehung von 2 Aequivalenten Wasserstoff sich lassen, daher auch der Name (*Alkohol deshydrogenatus*), und durch off im *statu nascente* auch in diese wieder zurückgeführt werden Ausser auf dem eben angegebenen Wege können die Aldehyde h auf verschiedene andere indirecte Weise erzeugt werden. sich unter den Producten der trockenen Destillation der Milch-einaldehyd, des Ricinusöls Oenanthylaldehyd, des Glycerins Gly-hyd; bei Behandlung eiweissartiger Stoffe mit Braunstein und säure entstehen unter andern Producten auch Propyl-, Butyl- und hyd. Endlich besteht eine sehr einfache Erzeugungsweise von n auch darin, dass man ein inniges Gemisch aus gleichen Aequi-ameisensauren Kalkes und des Kalksalzes der betreffenden Säure, dehyd man erzeugen will, der trockenen Destillation unterwirft

Verschiedene Entstehungsweise der Aldehyde.

$$O, C^2HO^3 + CaO, C^4H^3O^3 = 2CaO\,CO^2 + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Weinaldehyd.}}).$$

Manche kommen auch fertig gebildet in gewissen ätherischen Oelen vor, ldehyd im ätherischen Mandelöl, Zimmtaldehyd im Zimmtöle, lehyd im Rautenöle, Cuminaldehyd im Römisch-Kümmelöle.

besondere Name der einzelnen Aldehyde wird entweder von dem aus welchem sie ableitbar sind, oder von der Säure, in welche weitere Aufnahme von Sauerstoff übergehen, oder endlich von hnen präsumirten Aetherradical hergenommen. So die Namen: hyd, Acetaldehyd, Aethylaldehyd für einen und denselben Körper. dere Bezeichnungsweisen haben eine theoretische Bedeutung und sich auf gewisse chemische Verhältnisse und darauf gegründete die chemische Constitution des Aldehyds betreffend, so die Be-n Acetoxylhydrür für Acetaldehyd und Benzoxylhüdrür für Benz-entsprechend den rationellen Formeln $C^4H^3O^2, H$ und $C^{14}H^5O^2, H$.

Deren Nomenclatur.

Aldehyde im Allgemeinen sind neutrale (Ausnahmen: Salicylalde-r salicylige Säure, Anisaldehyd oder anisylige Säure), mit Aether meist, nicht immer aber mit Wasser mischbare Flüssigkeiten, sie tillirbar, nehmen leicht Sauerstoff auf und werden sauer oder Mit Silberoxydlösung erwärmt, scheiden sie metallisches Silber b; mit Kalium entwickeln sie Wasserstoffgas, ebenso mit schmel-Kalihydrat, in letzterm Falle halbsoviel als die entsprechenden, aber ebenfalls unter Bildung eines Kalisalzes der entsprechen-re; mit Aetzkaliflüssigkeit digerirt, färben sich einige derselben n durch Bildung eines braunen harzigen Körpers (besonders ist dem gemeinen oder Acetaldehyd der Fall), andere erleiden hier-Spaltung in die betreffende Säure und den betreffenden Alkohol rs ist dies mit den Aldehyden der Alkohole der Benzylreihe der rhalten sich daher in dieser Beziehung ganz wie die polymeren lze, von denen sie sich anderweitig so wesentlich unterscheiden, . im Siedepunkt (Benzaldehyd = $C^{14}H^6O^2$ siedet bei 180°, ben-r Benzyläther = $C^{14}H^7O, C^{14}H^5O^3$ siedet bei 345°). — Mit Am-zusammengebracht veranlassen mehrere die Entstehung eigenthüm-

Allgemeine Eigenschaften der Aldehyde.

Chemisches Verhalten der Aldehyde.

licher krystallisirbarer Verbindungen (Aldehyd-Ammoniak, Hydramide), welche durch weitere sehr interessante Umwandelungen sehr merkwürdig sind. — Sie vereinigen sich mit 2fach schwefeligsauren Alkalien mehrentheils ebenfalls zu krystallisirbaren Verbindungen, deren Löslichkeit in Wasser und Zersetzbarkeit durch kohlensaure Alkalien und Säuren häufig zu deren Reindarstellung und Trennung von öligen Körpern anderer Art benutzt werden kann. — Mit Ameisensäure im *statu nascente* vereinigen sie sich leicht und veranlassen die Entstehung von gepaarter Ameisensäure (Milchsäuren vgl. § 152). Aldehyd-Ammoniakverbindungen, anstatt reiner Aldehyde, in gleicher Weise behandelt, geben neben Chlorammonium eigenthümliche krystallisirbare stickstoffhaltige Körper, welche der salpetrigen Säure gegenüber als Amidosäuren (vgl. d. A.) sich verhalten, daher auch als solche bezeichnet werden, nebenbei aber auch eigene Namen führen: so giebt Acetaldehydammoniak Amidopropionsäure oder Alanin, Valeraldehydammoniak giebt Amidocapronsäure oder Leucin. Die erstere wird durch salpetrige Säure in Milchsäure, die letztere in Leucinsäure übergeführt.

Die Aldehyde sind ausserdem auch sehr geneigt vielfache, isomere Umwandelungen zu erleiden; so kennt man vom gemeinen oder Acetaldehyd mindestens vier verschiedene isomere Modificationen. Auch bieten sie manche interessante Beispiele von polymeren Heteromerien dar; so sind die Aldehyde, wie schon früher erwähnt, polymer mit den Aethersalzen der betreffenden Säuren (Acetaldehyd = $C^4H^4O^2$ und Essigäther = $C^4H^5O, C^4H^3O^3$, Valeraldehyd = $C^{10}H^{10}O^2$ und baldriansaures Amyloxyd = $C^{10}H^{11}O, C^{10}H^9O^3$). Sie sind ferner isomer (heteromer) mit Acetonen (so z. B. Propylaldehyd und Aceton, Valeraldehyd und Propionon) und mit Glycolätheren (z. B. Acetaldehyd und Aethylenglycoläther oder Aethylenoxyd). Alle diese isomeren Verbindungen sind aber zunächst durch ganz verschiedene Siedepunkte unterschieden.

Weinaldehyd.

Unter allen Aldehyden ist der gemeine oder Acetaldehyd (Weinaldehyd, Aethylaldehyd) = $C^4H^4O^2$ oder $C^4H^3O^2,H$ jedenfalls der interessanteste. Seine Entdeckung und genaue Erforschung durch v. Liebig hat zunächst zur Erkennung dieser bis dahin noch unbekannten Gruppe von organischen Verbindungen geführt. In pharmaceutischer Beziehung ist der Acetaldehyd in so fern von Interesse, als er ein Gemengtheil mancher officinellen Präparate bildet, so des Essigs, des versüssten Salz- und Salpetergeistes, des ehemals officinellen *Spiritus aethereus oxygenatus Fuchsii*, und in allen diesen an und für sich farblosen oder wenig gefärbten Präparaten an der eintretenden gelbbraunen Färbung beim Erwärmen mit einem Zusatze von Aetzkalilösung erkannt werden kann. Er entsteht vorzüglich, wenn Weingeist oder Weinäther im verdünnten Zustande mit sauerstoffreichen Körpern, die unter gewissen Bedingungen leicht Sauerstoff abgeben (z. B. Braunstein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure, wobei gleichzeitig auch Acetal entsteht), behandelt, oder der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure unterworfen wird. Das erstere Verfahren wird gewöhnlich zur Darstellung von Acetaldehyd eingeschlagen und zwar am zweckmässigsten in kalter Jahreszeit. Man giesst zu diesem Behufe in ein hohes, geräumiges, irdenes oder auch hölzernes Gefäss 30 Gewichtstheile bis auf 50—60° erwärmtes Wasser, mischt behutsam 6 Gewichtstheile englische Schwefelsäure und darauf 4 Gewichtstheile Weingeist von 80 % hinzu. In diese noch warme Mischung trägt man nun unter fortdauerndem Umrühren 6 Gewichtstheile fein gemahlenen Braunstein ein und fährt mit dem Umrühren fort, bis die schwarze Farbe des Braunsteins in eine bräunlichgraue übergegangen ist. Sollte hierbei zu irgend einem Zeitpunkte ein starkes Aufbrausen eintreten, so muss kaltes Wasser zugegossen werden. Sobald, wie so eben erwähnt, die schwarze Farbe verschwunden, hört man mit

Gewinnung von Weinaldehyd.

rühren auf, lässt das Gemenge bedeckt einige Zeit ruhig stehen und giesst dem gröberen Bodensatz in eine Destillirblase ab. Man destillirt unter kühlung der Vorlage und wechselt letztere, sobald das Destillat eine e saure Reaction zeigt. Das erhaltene Destillat wird einige Male aus sserbade über Chlorcalcium rectificirt und stellt dann ein Gemenge von , Acetal, Essigäther und Weingeist dar. Man sättigt dasselbe mit trocke- noniakgas, welches man am besten durch Erwärmen von starkem geisti- miakgeist entwickelt. Wegen der hierbei stattfindenden bedeutenden ntwickelung ist es nothwendig, das Aldehyd enthaltende Gemisch mit der eiskaltem Wasser zu umgeben. Sobald die Flüssigkeit mit Ammoniak- ttigt ist, nimmt man die Flasche hinweg, fügt zu dem Inhalte das drei- lum an Aether zu und setzt das Ganze an einem möglichst kühlen Orte Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich alles Aldehyd im von Aldehyd-Ammoniak, welches in ätherreichem Weingeist fast ganz ist, krystallinisch abgeschieden. Man giesst den ätherhaltigen Weingeist, man nach Zusatz von Schwefelsäure durch Rectification aus dem Wasser- eder zugute machen kann, ab, sammelt die Krystalle auf einem Filter knet sie durch Pressen zwischen weissem Fliespapier aus. Aus dieser ung nun ist es leicht, das Aldehyd in reinem Zustande zu gewinnen. t 2 Gewichtstheile davon in gleichviel Wasser und giesst die Lösung in lben mit flachem Boden, über dessen Mündung eine zweifach tubulirte us geschwefeltem Kautschuck luftdicht befestigt ist. In den einen Tubus e ausserhalb trichterförmig erweiterte Eingiessröhre gesteckt, welche bis Flüssigkeit reicht, in den andern wird der kurze Schenkel eines drei- igen Gasableitungsrohres befestigt, dessen äusserer längerer verticaler in eine Flasche ausmündet, welche mit einer erkaltenden Mischung aus nem Eis und Kochsalz umgeben ist. Nachdem alles in dieser Weise vor- t, lässt man eine erkaltete Mischung aus drei Theilen Schwefelsäure und eilen Wasser durch die Trichterröhre langsam in den Kolben einfliessen. lben selbst erwärmt man behutsam über der Weingeistlampe. Das Alde- wickelt sich unter Aufbrausen und verdichtet sich in der gut abgekühlten Durch Rectification über Chlorcalcium kann es leicht vollständig ent- werden. In diesem Zustande vollkommener Reinheit ist das Weinaldehyd lose, sehr bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruche, siedet bei C. und besitzt ein specifisches Gewicht = 0,80, ist mit Wasser, Weingeist her mischbar, neutral und entzündlich. Es löst Schwefel, Iod und Phos- f, geht, in verschlossenen Gefässen sich selbst überlassen, ohne eine Ver- g in der procentischen Zusammensetzung zu erleiden, in **Elaldehyd** und **ehyd** über. Das erstere ist eine Flüssigkeit, welche erst bei 81° siedet, tere ein geruch- und geschmackloser fester Körper. — Das vorerwähnte , auch **Sauerstoffäther** genannt, verhält sich anderweitigen Erzeu- und Umwandelungsweisen entsprechend als eine Verbindung von einem Aldehyd mit 2 Molecülen Aethyloxyd = 2AeO, $C^4H^4O^2$ (= $C^{12}H^{14}O^4$). So z. B. beim Erhitzen mit Essigsäurehydrat bei 200° in Essigäther, Aldehyd sser über. Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von ange- ätherischen Geruche; besitzt ein specifisches Gewicht = 0,820 bei 20° C., ei 104° C., ist mit Weingeist und Aether, nicht aber mit Wasser misch- von es 15—18 Theile zur Auflösung erfordert.

Acetaldehyd.

Acetal.

Acetaldehyd-Ammoniak ($NH^3, C^4H^4O^2$), dessen Gewinnung im Vorher- n angegeben, giebt zu mehreren merkwürdigen Umwandelungen Veran- Durch Schwefelwasserstoff wird es in Wasser, Schwefelammonium und **in** = $C^{12}H^{13}NS^4$ übergeführt, Selenwasserstoff giebt **Selenaldin** = Se^4, Schwefelkohlenstoff giebt **Carbothialdin** = $C^{10}H^{10}N^2S^4$ (nämlich rem Falle: $2(NH^3, C^4H^4O^2) + 2CS^2 = 4HO + C^{10}H^{10}N^2S^4$). — Schweflig- in eine Lösung von Aldehydammoniak geleitet, wird in reichlicher Menge t und eine krystallinische Verbindung = $NH^3, C^4H^4O^2\,2SO^2$ erzeugt, welche rin (vgl. d. A.) isomer, aber nicht identisch ist.

Aldehyd-Ammoniak.

Umwandlungsproducte der Alhohole durch Schwefelsäure.

§ 139. **Aethere.** Die Aethere sind ebenfalls Abkömmlinge vo Alkoholen und wie diese letzteren entweder einsäurig oder mehrsäuri Die einsäurigen Methyl-Aethere, deren quantitative Zusammensetzung durc die allgemeine Formel $C^n H^{n+1} O$ ausdrückbar ist, entstehen aus den M thyl-Alkoholen durch Austritt von je 1 Aeq. Wasserstoff und Sauersto was gewöhnlich durch Erhitzen dieser letzteren mit einer begrenzt Menge von concentrirter Schwefelsäure, Phosphoräure, Fluorborsäure od auch Chlorzink bewirkt werden kann, wobei jedoch bei Anwendung d zuerst genannten Sauerstoffsäuren die Bildung sogenannter Aethersäur vorangeht. So enthält z. B. eine Mischung aus 4 Gewichtstheilen Wei alkohol und 5 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure Weinäth schwefelsäure oder saures schwefelsaures Aethyloxyd = HO, $C^4H^5O\,2S$(durch welches letztere die Schwefelsäure zur Hälfte neutralisirt ist, fern mit Wasser gesättigte Schwefelsäure = $3HO, SO^3$ und unverändert Weingeist, welcher das gemeinschaftliche Lösungsmittel für beide abgie

Wird die eben erwähnte Mischung der Destillation unterworfen, kommt sie zwischen 135 und 140" zum Sieden, und die darin enthalte Aetherschwefelsäure zerfällt dabei in Weinäther (C^4H^5O) und $HO\,2S$(welche letztere die Regeneration von Alkohol hindert und von Neuem den vorhandenen Weingeist reagirt, so lange als noch davon übrig oder dauernd zufliesst; gleichzeitig giebt auch die gewässertere Schwe säure Wasser ab, so dass Aether und Wasser gleichzeitig mit einan überdestilliren, da beide, einmal selbstständig aufgetreten, sich nicht m zu durchdringen und in Weingeist umzusetzen vermögen. Wird aber Mischung zunächst mit Wasser verdünnt und dann erhitzt, so erhält n keinen Aether, sondern Weingeist.

Aether-Schwefelsäure.

Wird die Mischung mit Wasser verdünnt und dann mit Baryt o Bleioxyd neutralisirt, so entsteht ein schwefelsaures Salz, welches nicht löslich sich abscheidet, und ein ätherschwefelsaures Salz (BaO o PbO, $C^4H^5O\,2SO^3$), welches gelöst bleibt und krystallisirt gewonnen w den kann. Durch Zersetzung mittelst kohlensauren oder schwefelsau Kali's kann in demselben Baryt oder Bleioxyd durch Kali substituirt ätherschwefelsaures Kali erzeugt werden, welches krystallisirt genau Zusammensetzung KO, $C^4H^5O\,2SO^3$ (Magnus) hat, so dass kein Zwe darüber sein kann, dass die organische Base oder der basische organis Paarling darin nicht Weingeist ist. Aus dem Baryt- oder Bleisalz k man mittelst verdünnter Schwefelsäure die Base ausfällen und die Aet schwefelsäure isoliren. Durch behutsames Verdunsten kann die vom fällten schwefelsauren Salz abfiltrirte Lösung bis zu einem specif. G = 1,215 concentrirt werden, bei welcher Concentration die Aethersch felsäure nur noch $31\frac{1}{2}$ % = 5 Aeq. Wasser zurückhält. Wird d Flüssigkeit in einem Oelbade schnell erhitzt, so tritt das organische O aus der Verbindung in der Form von Aether aus, und die Schwefelsäure zu $3HO, SO^3$. Hält die zu erhitzende Aetherschwefelsäure mehr Wa zurück, als die oben angegebene Menge, so erhält man bei dessen hitzung nicht Aether, sondern Weingeist, indem das organische Oxyd Momente seines Freiwerdens Wasserelemente assimilirend, sich in di umsetzt. Man hat aus diesen und noch anderen Verhältnissen den Sch gezogen, dass die Alkohole als die Hydrate der betreffenden organisc

Oxyde zu betrachten seien, und sie auch, wie schon früher erwähnt, demgemäss mit den speciellen Namen

Methyloxydhydrat = HO, C^2H^3O oder HO, MeO,
Aethyloxydhydrat = HO, C^4H^5O oder HO, AeO,
Amyloxydhydrat = $HO, C^{10}H^{11}O$ oder $HO, AmlO$

u. s. w. belegt.

Neutrale säurehaltige Aethere.

§ 140. Wird das ätherschwefelsaure Salz oder auch unmittelbar die durch Zusammenbringen von concentrirter Schwefelsäure und Weingeist gewonnene Mischung mit einer wässerigen schwächeren Säure vermischt und dann erwärmt, so findet ein Wechseltausch statt. Die Schwefelsäure wird zu gewässerterer Schwefelsäure und die Aetherbase vereinigt sich mit der schwächern Säure zu einem neutralen säurehaltigen Aether, welcher entweder durch Destillation (wie z. B. der gewöhnliche Essig- und Ameisenäther) oder durch Wasser (wie z. B. der Amyl-Essigäther oder der baldriansaure Aethyläther) von der gewässerten Schwefelsäure getrennt werden kann. Manche neutrale säurehaltige Aethere (sogenannte zusammengesetzte Aethere oder Naphthen, versüsste Säuren der alten Chemiker) lassen sich auch unmittelbar durch Einwirkung der betreffenden möglichst entwässerten Säuren auf stärksten Weingeist oder einfachen Aether gewinnen, so der schwefelsaure, oxalsaure und salpetrigsaure Weinäther, der buttersaure und benzoësaure Weinäther in hoher Temperatur oder unter Vermittelung von concentrirtester Chlorwasserstoffsäure, welche überaus eins der kräftigsten ätherificirenden Agentien ist. Andere lassen sich nur auf Umwegen darstellen, so der kohlensaure Weinäther durch Einwirkung von Natrium auf oxalsauren Weinäther, oder durch Destillation eines Gemenges aus ätherschwefelsaurem Kali und ätherkohlensaurem Kali nämlich: $KO, C^4H^5O 2SO^3 + KO, C^4H^5O 2CO^2 = 2KOSO^3 + 2C^4H^5O, CO^2$). Das ätherkohlensaure Kali selbst wird gewonnen durch Einleiten von trockenem Kohlensäuregas in eine Lösung von geschmolzenem Kalihydrat in wasserfreien Weingeist, wobei gleichzeitig zweifach-kohlensaures Kali entsteht. Das letztere scheidet sich ab, das erstere bleibt gelöst und wird mittelst Aether aus der weingeistigen Lösung ausgefällt. Die Aetherkohlensäure selbst oder das saure kohlensaure Aethyloxyd = $HO, C^4H^5O 2CO^2$ kann für sich nicht bestehen, und auch das ätherkohlensaure Kali zerfällt mit Wasser in Berührung sogleich in zweifachkohlensaures Kali und Weingeist. Die Aetherkohlensäure ist mit Milchsäurehydrat und auch mit Glycose isomer.

In manchen Pflanzentheilen kommen neutrale und saure Aetherverbindungen fertig gebildet vor und sind die Träger des von diesen Pflanzentheilen ausgehenden Parfüms; so wird das riechende Princip der Ananas, Melonen, der Blüthen von *Magnolia fuscata* im Wesentlichen von Amyläthern ausgemacht. Das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens* besteht zum grössten Theile aus salicylsaurem Methyloxyd (vgl. S. 217).

Allgemeine Eigenschaften der säurehaltigen Aethere.

Die neutralen säurehaltigen Aethere sind bei gewöhnlicher Temperatur mehrentheils flüssig (Ausnahme das krystallisirt erscheinende oxalsaure Methyloxyd vgl. S. 229), verflüchtigbar und bieten in Betreff des Siedepunktes gewisse constante Beziehungen zum Siedepunkte des Hydrats der in ihnen enthaltenen Säuren dar; so sieden im Allgemeinen die Methyläthere um 63°, die Aethyläthere um 44° niedriger als die Säurehydrate. Das

Allgemeine Eigenschaften der säurehaltigen Aethere.

Essigsäurehydrat siedet bei 118⁰, das essigsaure Methyloxyd bei = 118 — 63 = 55⁰, das essigsaure Aethyloxyd oder der gewöhnliche Essigäther siedet bei 118 — 44 = 74⁰. Dagegen ist der Siedepunkt der Amyläthere in der Regel um 13⁰ höher als der Siedepunkt des Hydrats der betreffenden Säure; essigsaures Amyloxyd siedet bei 118 + 13 = 131⁰. Das baldriansaure Aethyloxyd siedet bei 175 — 44 = 131⁰, das baldriansaure Amyloxyd bei 175 + 13 = 188⁰. Sie sind mehrentheils in Wasser nicht in jedem Verhältnisse mischbar, viele sogar sehr wenig darin löslich; damit in Berührung werden sie jedoch allmälig zersetzt, indem sie unter Wasseraufnahme in Alkohol und Säurehydrat zerfallen, und zwar geht diese Zersetzung um desto rascher vor sich, je löslicher die betreffenden Aethere in Wasser sind, daher das so leichte Sauerwerden des nicht vollkommen wasserfreien Ameisenäthers, Essigäthers, des versüssten Salpetergeistes. Durch Alkalien wird diese Art der Zersetzung sehr befördert, und zwar ganz besonders, wenn das Alkali und der Aether in einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel gelöst auf einander einwirken. Solches gemeinschaftliche Lösungsmittel ist bei in Wasser gar nicht oder nur sehr wenig löslichen Aetheren Weingeist. Bei der Zersetzung der neutralen säurehaltigen Aetheren durch Wasser geht in manchen Fällen die Bildung von Aethersäuren (saure Aethersalze) voraus, so beim Schwefelsäure-Aether und beim Oxalsäure-Aether; von andern dagegen ist eine saure Verbindung überhaupt gar nicht bekannt, so vom Ameisenäther, Essigäther.

Haloidäthere.

Den neutralen säurehaltigen Aetheren entsprechen die Haloidäthere, d. h. die Äthere, welche theils unmittelbar, theils mittelbar durch Einwirkung von Haloidwasserstoffsäuren auf Alkohole hervorgehen. Chlorwasserstoff verhält sich gegen Weingeist wie gegen Kalihydrat, es entsteht Wasser und Chloräthyl (nämlich: $C^4H^6O^2 + HCl = 2HO + C^4H^5, Cl$). Bromäthyl und Iodäthyl werden indirect gewonnen, indem man in Lösungen von Brom oder Iod in wasserfreien Weingeist vorsichtig Phosphor einträgt. Es entstehen hierbei gleichzeitig Wasser, Aether-Phosphorsäure und Brom- oder Iodäthyl (nämlich: $6C^4H^6O^2 + 5I + P = 4HO + C^4H^5O\,2HO, PO^5 + 5C^4H^5I$), welche durch Wasser abgeschieden und dann rectificirt werden. Eine interessante Bildungsweise der Cyanäthere bietet die trockene Destillation der Ammoniumsalze der Alkolholsäuren mit wasserleerer Phosphorsäure dar; es entsteht Wasser, welches an die Phosphorsäure tritt, und die Cyanverbindungen der niedrigern Aetherradicale, z. B. essigsaures Ammoniumoxyd = $NH^4O, C^4H^3O^3$ liefert $4HO$ + Cyanmethyl = C^2H^3, C^2N, propionsaures Ammoniumoxyd = $NH^4O, C^6H^5O^3$ liefert $4HO$ + Cyanäthyl = C^4H^5, C^2N u. s. w. Ausserdem lassen sich

Cyan-Aethere.

diese Cyanäthere auch direct durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Cyankalium darstellen, z. B. $KO, C^4H^5O\,2SO^3 + KCy = 2KO\,SO^3 + C^4H^5, Cy$. Eigenthümlich ist auch die Umwandelung, welche die Cyanäthere beim Erhitzen mit wässerigem Kali erleiden. Unter Wasserzersetzung entsteht Ammoniak, welches entweicht, und ein Kalisalz der nächst höheren Alkoholsäure, z. B. $C^2H^3, C^2N + KOHO + 2HO = NH^3 + KOC^4H^3O^3$. Es bietet also dieser Zersetzungsvorgang ganz das Gegenbild von der vorerwähnten Erzeugungsweise aus Ammoniumsalzen. — Die Chlor-, Brom- und Iodäthere werden durch Kalilösung in ähnlicher Weise

wie die neutralen säurehaltigen Aethere zersetzt. Es entsteht Weingeist und Chlor-, Brom- oder Iodkalium.

Verbindungen der Aetherradicale mit Thioniden.

Wie mit Sauerstoff und den Haloiden können die Aetherradicale mittelbar auch Verbindungen mit den Thioniden (Schwefel, Selen, Tellur) eingehen, und so wie diese letztere mit den Alkalimetallen in verschiedenen Verhältnissen sich vereinigen, so auch mit den Aetherradicalen. Es giebt ein Einfach-, Zwei- und Dreifach-Schwefeläthyl = C^4H^5,S; C^4H^5,S^2 und C^4H^5,S^3. So wie ferner die Einfachschwefelalkalimetalle sich weiter mit Schwefelwasserstoff zu Sulfhydraten vereinigen, so auch die Einfachschwefeläthere, z. B. Aethylsulfhydrat = C^4H^5S, HS. Man nennt diese Verbindungen auch Mercaptane (abgeleitet von *Mercurium captans*), wegen der Heftigkeit, mit welcher diese Körper auf Quecksilberoxyd einwirken, damit, wie mit anderen Metalloxyden, Wasser und ein Doppelsulfuret oder ein Schwefelsalz erzeugend. Das Aethylsulfür wird gewonnen, wenn durch eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium Aethylchlorürgas geleitet, das Ganze dann unter fortwährendem Zuleiten von Aethylchlorürgas destillirt wird. Wasser scheidet aus dem Destillat Aethylsulfür aus, welches dann weiter gereinigt werden kann. In ähnlicher Weise kann auch unter Anwendung einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat (KS, HS) das Aethylsulfhydrat oder Aethylmercaptan gewonnen werden, oder auch durch Destillation eines Gemisches von ätherschwefelsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat ($KO, C^4H^5O\,2SO^3 + KS, HS = 2KOSO^3 + C^4H^5S, HS$).

Mercaptane.

Die Mercaptane können als Alkohole aufgefasst werden, in denen der Sauerstoff durch Schwefel substituirt ist (z. B. Aethylalkohol = $C^4H^6O^2$, Aethylmercaptan = $C^4H^6S^2$); in der That verhalten sie sich auch dem Kalium gegenüber wie diese, und dem Aethyloxydkali z. B., welches durch Einwirkung von Kalium auf wasserleeren Weingeist erhalten wird, entspricht eine gleiche Schwefelverbindung

$$K + C^4H^6O^2 = H + KO, C^4H^5O \text{ oder } C^4{}^{H^5}_{K}O^2,$$

$$K + C^4H^6S^2 = H + KS, C^4H^5S \text{ oder } C^4{}^{H^5}_{K}S^2.$$

Zeise, welcher das Mercaptan zuerst darstellte, fasste es als eine Wasserstoffsäure = $H, C^4H^5S^2$ auf. Dem steht aber das indifferente Verhalten gegen Alkalien entgegen. Das frisch bereitete ätherische Oel der *Asa foetida* wird im Wesentlichen von einem Mercaptan (Ferulylsulfhydrat = $C^{12}H^{11}S, HS$) ausgemacht, welches an der Luft eine ähnliche Veränderung wie das farblose Ammoniumsulfhydrat = AmS, HS erleidet, indem es durch Oxydation des Wasserstoffs des Schwefelwasserstoffs in Bisulfür übergeht und in Folge dessen gelb wird. — Das ätherische Senföl ist ein Rhodanäther und zwar Allylrhodanür = C^6H^5, Rh und kann dieser Constitution entsprechend auch künstlich erzeugt werden (vgl. S. 218).

Doppel-Aethere.

§ 141. Durch wechselseitige Einwirkung der Iodverbindungen der Aetherradicale und der Kaliverbindungen der Aetherbasen entstehen die Doppel-Aethere, z. B.

$$C^4H^5,I + KO, C^2H^3O = KI + C^4H^5O, C^2H^3O,$$

$$C^4H^5I + KO, C^{10}H^{11}O = KI + C^4H^5O, C^{10}H^{11}O.$$

Der letztere Körper wurde auch erhalten durch langsames Zufliessenlassen von Weingeist in eine siedende Mischung aus Amylalkohol und

Die säurefreien Aethere sind Doppel-Aethere.

Schwefelsäure (Williamson). Diese Doppeläthere verhalten sich phy kalisch (spec. Gew., Dampfdichte, Siedepunkt) und chemisch durchaus a wirkliche Verbindungen und nicht als Gemenge. Diese Thatsache, ve bunden mit der Erfahrung, dass bei der Zersetzung von Bromäthyl du eine weingeistige Kalilösung 2 Aeq. Aether (Aethyloxyd) erhalten werde hat zur Ansicht geführt, dass auch die einfachen Aethere Doppeläthere si hervorgehend aus der wechselseitigen Vereinigung von 2 Molecülen Alk hol unter Austritt von 2 Molecülen Wasser, gleichwie die neutralen säure-haltigen Aethere in gleicher Weise aus der wechselseitigen Vereinigung von je einem Molecül Alkohol und Säurehydrat unter Austritt von 2 Mo lecülen Wasser entstehen. Dieser Anschauungsweise gemäss lässt si die Bildung der erwähnten drei Arten von Aetheren (homoeomere u heteromere Doppeläthere und neutrale säurehaltige Aethere) unter An wendung von Aetherschwefelsäure durch nachstehende drei Gleichunge ausdrücken:

Aethyl-Aethyläther.

a) $HO,C^4H^5O2SO^3 + C^4H^6O^2 = 2HOSO^3 + \overbrace{C^4H^5O,C^4H^5O}$

Aethyl-Amyläther.

b) $HO,C^{10}H^{11}O2SO^3 + C^4H^6O^2 = 2HOSO^3 + \overbrace{C^4H^5O,C^{10}H^{11}O}$

Essigäther.

c) $HO,C^4H^5O2SO^3 + C^4H^4O^4 = 2HOSO^3 + \overbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}$

Beweise dafür.

Endlich stehen mit dieser Ansicht in Uebereinstimmung auch die auf experimentellem Wege festgestellte Dampfdichte und der Siedepunkt der homoeomeren Aethere. Die Formeln nämlich, welche die quantitative Zusammensetzung aller verdampfbaren organischen Substanzen darstellen, deren Aequivalent genau bestimmt ist, entsprechen immer 4 Volumen Dampf. Dies ist aber bei den Aethern nur der Fall, wenn deren einfache Formel verdoppelt wird. Ferner vergleicht man beispielsweise die Differenzen zwischen den Siedetemperaturen des Weingeistes (78°) und des Weinäthers (34°) mit den Differenzen zwischen den Siedetemperaturen des Essigsäurehydrats (118°) und des Essigäthers (74°), so findet man, dass beide übereinstimmend 44° betragen, wodurch auch in Bezug auf den Weinäther der S. 243 erwähnte Erfahrungssatz sich bestätigt und letzterer somit auch in dieser Beziehung dem neutralen säurehaltigen Aether sich anschliesst.

Anderweitige Anschauungsweise.

Dieser durch so viele Thatsachen begründeten näheren Zusammensetzungsweise der sogenannten einfachen Aethere wird es denn auch zugeschrieben, dass dieselben beim Zusammenbringen mit wässerigen Säuren diese nicht unmittelbar neutralisiren. Es wäre andererseits aber auch denkbar, dass die einfachen Aethere und die Aetherbasen, ebenso die Alkohole und die Hydrate der Aetherbasen wohl isomer, aber nicht identisch seien, sich vielmehr zu einander verhalten wie etwa Carbamid, Harnstoff und cyansaures Ammoniumoxyd, wie Aethylkohlensäure und Glycose, und je nach der Art der einwirkenden Agentien bald das eine, bald das andere Verhalten darzubieten fähig wären. Während z. B. die schwache Essigsäure den neutralen Weinäther und ebenso den neutralen Weingeist gar nicht oder nur spurweise in basisches Aethyloxyd und Aethyloxydhydrat zu überführen vermag, bildet Schwefelsäure mit beiden sogleich schwefelsaures Aethyloxyd, d. h. sie werden unter dem Einflusse de

wirken Schwefelsäure der eine in basisches Aethyloxyd, der andere in basisches Aethyloxydhydrat übergeführt, und verhalten sich nun der Säure gegenüber als solche. Harnstoff verhält sich bei der trockenen Destillation wie cyansaures Ammoniumoxyd, der Salpetersäure gegenüber wie gepaartes Ammoniak (Urenoxyd-Ammoniak), der salpeterigen Säure gegenüber wie Carbamid, und ist an und für sich möglicherweise keins von allen dreien.

---

§ 142. Ausser den in den vorhergehenden Abschnitten erwähnten Verbindungen der Aetherradicale mit Sauerstoff, Haloiden, Thioniden und unter einander, hat man auch in neuerer Zeit mannigfache Verbindungen derselben Radicale mit Metallen kennen gelernt, in welchen mit 1, 2, 3 und 4 Molecülen des Aetherradicales 1 oder auch 2 Aeq. Metall zu einem metallhaltigen organischen Radicale verbunden sind. Die Mehrzahl dieser metallhaltigen organischen Radicale reihen sich in Betreff ihrer chemischen Wirksamkeit den basischesten Metallen an; sie bilden mit Sauerstoff kräftige Basen und gehen mit den Chloroiden Verbindungen ein, welche den Haloidsalzen der positivsten Metalle ähnlich sind. Das Kakodyl z. B. ist eine Verbindung der Art (vgl. d. A.); es ist Arsendimethyl = $As2C^2H^3$, welches mit 1 Aeq. Sauerstoff das starkbasische Kakodyloxyd = $AsMe^2, O$ oder KdO, mit 3 Aeq. Sauerstoff die Kakodylsäure = $AsMe^2, O^3$ oder KdO^3 bildet. Ausserdem giebt es noch ein Arsentetramethyl oder Arsenmethylium + $AsMe^4$, welches mit Sauerstoff und Wasser Arsenmethyliumoxydhydrat = $AsMe^4O, HO$ liefert. — Mit Antimon verbindet sich Methyl zu Antimontrimethyl und Antimontetramethyl oder Antimonmethylium, mit Zinn zu Stannmethyl und Stanndimethyl, mit Quecksilber zu Quecksilbermethyl. Noch zahlreicher sind die bis jetzt bekannten Aethylverbindungen derselben Art. Alle diese Verbindungen werden mehrentheils gewonnen, indem man Legirungen des betreffenden Metalls mit Natrium auf die Iodverbindung des Aetherradicals einwirken lässt (Loewig). Sie sind sehr oxydirbar und entzünden sich zuweilen schon, wenn sie mit der Luft in Berührung kommen. **Metallhaltige Aetherradicale.**

Unter den metallhaltigen Verbindungen der Aetherradicale sind ganz besonders die zinkischen von grossem Interesse, insofern sie vor allen anderen sich zur Isolirung der Aetherradicale selbst, als auch zu deren weiterer Uebertragung auf andere Metalle eignen. Von diesen Verbindungen sind zunächst das Zinkmethyl = ZnC^2H^3, das Zinkäthyl = ZnC^4H^5 und das Zinkamyl = $ZnC^{10}H^{11}$ von Frankland dargestellt worden durch Erhitzen der Iodäthere mit Zink in verschlossenen Glasröhren bei Temperaturen zwischen 150 und 180° C., und bei Gegenwart von viel Aether als Lösungs- und Verdünnungsmittel des Iodäthers. Das Zinkäthyl, dessen wichtigste Eigenschaften und chemische Reactionen beispielsweise hier näher mitgetheilt werden sollen, ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, sehr unangenehmem Geruche, erstarrt noch nicht bei — 22°, siedet bei 118°, besitzt bei + 18° ein spec. Gew. = 1,182. Der Luft ausgesetzt, stösst das Zinkäthyl dicke weisse Dämpfe aus, welche sich entzünden. Die Flamme zeigt einen grün gefärbten Saum; ein hineingehaltener Glasstab bedeckt sich mit einem schwarzgrauen Ueberzuge von metallischem Zink. Es ist mit Aether in jedem Verhältnisse mischbar; durch Weingeist, ebenso durch Wasser wird es zersetzt. Letzteres liefert damit Zinkoxydhydrat und Aethylhydrür, nämlich $ZnC^4H^5 + 2HO = ZnOHO + H, C^4H^5$. Wird die ätherische Lösung mit einem Ueberschuss von Iodäthyl erhitzt, so entsteht Iodzink und freies Aethyl (nämlich: $AeI + AeZn = ZnI + 2Ae$). Dem beschränkten Zutritte der Luft ausgesetzt, entsteht darin ein weisser Niederschlag, welcher ZnO, C^4H^5O ist, und mit Wasser in Berührung in Weingeist und Zinkoxydhydrat sich umwandelt. Schwefel wird von der ersteren ätherischen Lösung des Zinkäthyls aufgenommen unter Bildung von Zinkäthylsulfür oder Zinkäthylmercaptid = ZnS, AeS. Chlor, Brom, Iod zersetzen das Zinkäthyl unter Feuererscheinung; lässt man aber dieselben verdünnt einwirken, so entstehen Chlor-, Brom- oder Iodzink, und Chlor-, Brom- oder Iodäthyl, und es verhält sich somit das Zinkäthyl nicht als Radical, wie letzteres mit den Arsen-, Antimon- und Zinnverbindungen der Fall ist. **Die zinkischen Aetherradicale dienen zur Isolirung der Aetherradicale.**

Die säurefreien Aethere sind Doppel-Aethere.

Schwefelsäure (Wi
kalisch (spec. Gew.
wirkliche Verbi
bunden mit d
eine weingei
hat zur Aus
hervorg
hol u
halti
vo
l

...ut, giebt Chlorzink und Siliciumäthyl ...orid geben Chlorzink und Mercuräthyl ... Chlorzink, metallisches Blei und Plumb... auf ein Uebermaass von Zinkäthyl einwir... entsteht eine krystallisirbare Verbindung, ...Ae, NaAe, welche der Luft ausgesetzt unter ..., so verhält sich auch Magnesium den Iod... ...thyl entspricht z. B. ein Magnesiumäthyl, wel... darbietet. Alumium liefert unter gleichen Ver... $= Al^2Ae^3, I^3$.

... ätherische Flüssigkeiten sind mehr oder weni... ...eutischen Praxis.

... Weinäther, auch kurzweg Aether (*Aether pur...* ...äther (*Aether sulfuricus*)*) genannt, ist in praktische... ...ung bei weitem die wichtigste Aetherart. Er ist näch... ...nes der am allgemeinsten angewandten Lösungsmitte... ...n sehr wichtiger Arzeneikörper. Mehr als irgend ein... ...indung ist der Weinäther Gegenstand der Forschunge... ...hemiker gewesen, und es knüpfen sich an die ausseror... ...beiten, welche behufs der Ermitteluug des Vorgangs sei... ...r chemischen Verhältnisse unternommen worden sind, di... ...reichsten Entdeckungen im Gebiete der organischen Chemi...

... wird in grossem Maassstabe auf sehr einfache Weise bereite... ... Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 3 Gewicht... ...von 85 bis 90 % Weingeistgehalt wird in einem Destillirapp... ... Blei oder Glas zum Sieden gebracht, was bei etwa 140° ... ...n die siedende Mischung in einem dünnen Strahle fortdauern... Weingeiste einfliessen gelassen und das Sieden dabei ununterbr... ... In pharmaceutischen Laboratorien gebraucht man am zweck... ...einen gläsernen Kolben mit kurzem und weitem Halse, auf dess... ...n dreifachtubulirter, helmförmiger, aus Kupfer gefertigter Aufsa... ...ehlkittes luftdicht auflutirt ist, dessen Abzugsrohr in ein mit kalte... ...gewundenes Kühlrohr aus Blei oder Zinn einmündet. Der eine Tubus d... ...ur Aufnahme des Zuflussrohrs, der andere zur Aufnahme eines bis ... ...tauchenden Thermometers bestimmt. Die Operation wird so lan... ...t, bis die zur Verwendung bestimmte Weingeistmenge verbraucht i... ...ist dabei nur darauf zu sehen, den Weingeistzufluss so zu regulire... ...Siedepunkt möglichst wenig von 140°. C. sich entferne oder, was a... ...herauskommt, dass das ursprüngliche Niveau der siedenden Flüssigk... ...selbe bleibe (vgl. Fig. 92).

...er gewonnene Destillat, aus Aether, Wasser und unverändertem Weingeis... ...nd, nicht selten aber auch schwefelige Säure und sogenanntes Wein... ...d, wird in dem S. 64 beschriebenen Cylinder mit $^1/_4$ dem Volum na... ... Kalkmilch vermischt und aus dem Wasserbade $^1/_3$ abdestillirt. Dies... ...st zeigt bei $17^1/_2$° C. ein spec. Gew. zwischen 0,725 und 0,730 und ist a... ...zu allen pharmaceutischen Zwecken tauglicher Aether zu betrachten. Na... ...wegnahme dieses Destillats wird die Destillation weiter fortgesetzt, so lan... ...och etwas geistiges übergeht, dabei aber dieses Destillat in zwei The... ...ammelt. Die erste Portion wird zuerst allein in den wohlgereinigten Cylinc...

*) *Aether sulfuricus* bedeutet nämlich nach dem Principe der gegenwärtigen chemisch... ...omenclatur so viel als Schwefelsäureäther oder schwefelsaures Aethylox... ...ebenso wie *Aether aceticus* Essigsäureäther oder essigsaures Aethyloxyd ausdrückt. Erste... ...ist aber, wie hieraus hervorgeht, etwas ganz anderes als reiner Aether. Das schwefelsa... ...Aethyloxyd wird neben Aetherschwefelsäure in grosser Menge gebildet, wenn man die be... ...erhaltenen von rauchender Schwefelsäure sich entwickelnden Dämpfe von wasserleerer Sch... ...säure durch reinen Weingeist oder reinen Aether absorbiren lässt. Es ist eine neutr... ...in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche mit Wasser erwärmt in Weingeist, Schwefelsä... ...und Isäthionsäure sich umwandelt. Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnis... ... $H^5O^2SO^3$ oder $AeOSO^3$.

ückgegeben, etwas staubigtrockenes Chlorcalcium zugesetzt und die Hälfte destillirt. Diese zeigt ein spec. Gew. zwischen 0,810 und 0,815 und kann als therweingeist verbraucht werden. Hierauf wird die zweite Portion, welche Reinigung des Aethers.

Fig. 92.



kaum Aether enthält, durch den Tubus des Helms zu dem in dem Cylinder befindchen Reste gegossen und mit der Destillation fortgefahren, so lange als noch Veingeist abdestillirt, das Destillat aber gleichfalls fractionirt, die erste Portion ls hinreichend starker Weingeist von Neuem zur Aetherbereitung oder anderen wecken verwandt, die zweite für sich aufbewahrt, bis eine zur Concentration inreichende Menge sich aufgesammelt hat.

Das Auftreten von schwefeliger Säure findet statt, wenn die Mischung sich so weit oncentrirt, dass der Siedepunkt bis 150° und darüber steigt, und gleichzeitig findet sich auch n dem Destillat unterhalb der Wasserschicht ein schwerer öliger Körper vor, welcher eben as ist, was man gewöhnlich mit dem Namen schweres Weinöl bezeichnet. In reichlicher Ienge wird derselbe Körper gewonnen, wenn gut getrocknetes ätherschwefelsaures Kali, mit einem gleichen Gewichte frisch gebrannten Kalks gemengt, bei nicht sehr hoher Temperatur lestillirt wird (Liebig). Liebig fand diesen Körper in den Verhältnissen $C^8H^9O2SO^3$ usammengesetzt, was dafür spricht, dass derselbe Aether-Schwefelsäure sei, dessen basisches Wasser durch die Verbindung C^4H^4 substituirt ist, und eben in Folge dieses Mangels an basischem Wasser in Wasser unlöslich und neutral sich verhält. Mit Wasser erwärmt zerfällt dieses schwere Weinöl in sich lösende Aetherschwefelsäure und sich abscheidendes sogenanntes leichtes Weinöl oder Aetherol (C^4H^4). Bei starker Abkühlung scheidet sich aus diesem Aetherol ein fester Körper krystallinisch ab, welcher wie das Aetherol zusammengesetzt ist, und Aetherin oder auch Weinölcampher genannt wird. Weinöl.

Der reine Weinäther ist ein farblose, höchst subtile, neutrale Flüssigkeit von sehr durchdringendem, angenehmem Geruche und brennendem, hintennach kühlendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,725 bei + 17½° C., siedet bei + 34°, erstarrt bei — 44° C., ist äusserst leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender russender Flamme; sein Dampf giebt mit Luft gemengt eine bei Annäherung einer brennenden Kerze heftig explodirende Mischung. Aether muss daher aus diesem Grunde mit der grössten Vorsicht gehandhabt und bei Bereitung wie bei Aufbewahrung die Annäherung eines brennenden Körpers auf das Sorgfältigste vermieden werden. — Mit Weingeist ist der Aether in jedem Verhältnisse mischbar; eine Mischung aus 1 Gewichtstheil Aether und 3 Gewichtstheilen höchst rectificirtem Weingeist führt in der preussischen Pharmakopöe den Namen *Spiritus aethereus*, in der österreichischen *Spiritus Aetheris;* richtiger würde jedenfalls sein *Aether spirituosus*. Werden reiner Aether und Wasser zu gleichen Volumtheilen mit einander gemischt, so bilden sich bei ruhigem Stehen zwei Schichten, eine untere, eine Auflösung von Aether in Wasser, eine obere, eine Auflösung von Wasser in Aether, und das Volum des letztern nimmt um $^1/_{10}$ ab. Nach den Versuchen von Mohr ist 1 Gewichtstheil Aether in 18,8 bis 19,7 Ge- Eigenschaften des Aethers.

wichtstheilen Wasser löslich, und umgekehrt nehmen 36 Theile Aether 1 Th Wasser auf.

Prüfung des Aethers.

Fig. 93.

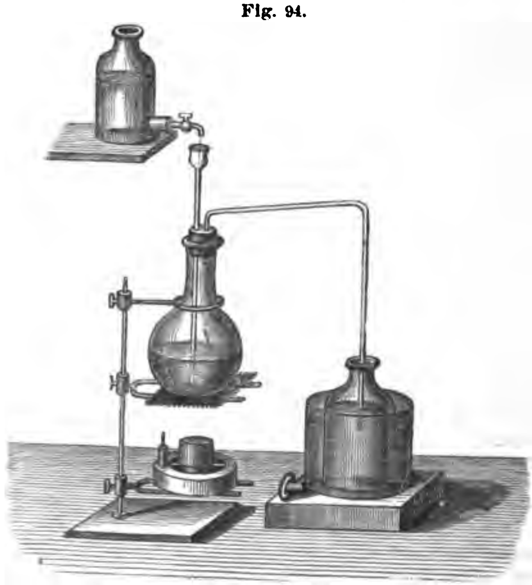


Der Weinäther ist an seinen beschriebenen Eigenthümlichkeit leicht erkenntlich. Die Reinheit ergiebt sich aus dem Geruc dem spec. Gew. und dem Verhalten gegen Wasser. Man gie in einen schmalen Messcylinder, welcher in zwei gleiche Hälft *a*—*b* und *b*—*c* (Fig. 93) getheilt und dessen obere Hälfte wied in 10 Theile graduirt ist, zunächst destillirtes Wasser bis *b* u darauf Aether bis *c* und schüttelt — es darf von letzteren n etwa der zehnte Theil verschwinden, gegenfalls ist der Aeth weingeisthaltig. Man giesst den Messcylinder in eine kleine flac Schaale aus und lässt den Aether verdunsten — der wässeri Rückstand darf Lackmuspapier nicht röthen, auch auf des Oberfläche keine Oelhaut sich zeigen.

2. Wein-Salpeteräther. Die Salpetersäure und die s peterige Säure gehen auf mittelbarem Wege mit dem Aethylox Verbindungen ein. Das salpetersaure Aethyloxyd (*Aet aethylo-nitricus*) = $AeONO^5$ ist eine Entdeckung neuerer Zeit u zuerst von Millon dargestellt worden. Das salpetrigsau Aethyloxyd (*Aether aethylo-nitrosus*) = AeO, NO^3 dagegen schon lange bekannt und wurde von jeher unter dem Namen S peteräther, Salpeternaphtha begriffen. Keine von beiden Verbindungen ist reinen Zustande officinell, doch macht die letztere den wesentlichen Bestandth des sogenannten versüssten Salpetergeistes (*Spiritus nitri dulcis, Spir nitrico-aethereus, Spiritus aetheris nitrosi*) aus. Dieses letztere officinelle Präpa wird am zweckmässigsten nach folgender im Principe von Feldhaus angege nen Methode bereitet:

Versüsster Salpetergeist,

Fig. 94.



In einen Destillirkolben mit flachem Boden (Fig. 94) trägt man vorsic 1 Gewichtstheil geschmolzenes salpetrigsaures Kali in Stücken (am besten *in culis*, in welcher Form es gegenwärtig von den chemischen Fabriken gelie wird) ein, giesst 2 Gewichtstheile Weingeist von 0,963 spec. Gew. bei + 15° hinzu und verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschu stöpsel. Durch den einen Tubus des Stöpsels ist eine Trichterröhre eingelass

ren in eine feine Spitze ausgezogenes Ende, so dass eine hineingegossene Flüssigkeit nur in einem sehr dünnen Strahle ausfliessen kann, etwas in die Flüssigkeit eintaucht; in dem andern Tubus ist der kürzere verticale Schenkel eines zweischenkeligen Dampfableitungsrohres angebracht, welcher bald unter dem Stöpsel ausmündet, während der längere verticale Schenkel in eine 6 Gewichtstheile alkoholisirten Weingeists enthaltende Flasche reicht, und zwar etwas unterhalb der obern Flüssigkeitsschicht. Die Flasche selbst steht in einem Gefässe mit kaltem Wasser, der Destillirkolben dagegen in einer leeren Porcellan- oder Kupferschaale, und zwar zur grössern Sicherheit mit etwas untergelegter Pappe. Nachdem Alles in solcher Art vorgerichtet worden, lässt man in irgend welcher Weise eine erkaltete Mischung aus 2 Gewichtstheilen Weingeist von 0,963 und $1^1/_4$ Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure durch die Trichterröhre langsam in den Kolben einfliessen. Die Bildung von salpetrigsaurem Aethyloxyd beginnt sogleich und dasselbe geht dampfförmig in den vorgeschlagenen Weingeist über und wird von diesem gelöst. Sobald die ganze saure Mischung eingetragen worden und die Dampfentwickelung nachlässt, giesst man etwas warmes Wasser in die Schaale, worin der Destillirkolben steht, und treibt auf diese Weise den Rest des salpetrigsauren Aethers aus. Das Präparat ist nun fertig und bedarf keiner Rectification. Es ist eine klare Flüssigkeit mit einem Stich in das Gelbliche, von angenehmem, Borsdorfer Aepfeln ähnlichem, ätherisch-geistigem Geruche, Lackmuspapier augenblicklich nicht röthend, beim Zusatze von Eisenchlorürlösung sich dunkel färbend. Das spec. Gew. ist zwischen 0,820 und 0,825. — Soll der Gehalt an salpetrigsaurem Aethyloxyd quantitativ festgestellt werden, so kann es folgendermaassen geschehen: Man wägt in einem Kölbchen mit gut passendem Korkpfropfen, worin bereits 12—15 Grane reines Kalihydrat eingetragen worden sind, 100 Grane des fraglichen Präparats ab, verschliesst das Gläschen, befördert durch behutsames Bewegen die Lösung des Kali's, lässt dann stehen, bis aller Geruch nach Aether verschwunden, giesst hierauf in ein Becherglas aus, verdünnt mit Wasser und lässt den Weingeist verdunsten. Sobald dies geschehen, säuert man mit etwas verdünnter Schwefelsäure an und fügt von einer Lösung von übermangansaurem Kali von bekanntem Gehalte so lange zu, bis die Farbe nicht mehr verschwindet. Die verbrauchte Menge des übermangansauren Kali's in Granen ausgedrückt und mit 1,18 multiplicirt giebt als Product die Menge vorhanden gewesenen Aethyloxyds (nämlich: $\alpha.\ \overbrace{5AeONO^3}^{375} + 5KOHO = 5AeOHO + 5KONO^3$. $\beta.\ 5KONO^3 + 6HOSO^3$ in Wasser $+ \overbrace{2KOMn^2O7}^{317} = 5KONO^5 + 2KOSO^3 + 4MnOSO^3 +$ Wasser. Demnach $\frac{375}{317} = 1{,}18$, somit $x\ KOMn^2O^7 \times 1{,}18 = x\ AeONO^3$). — Der reine salpetrige Aether hat ein spec. Gew. = 0,950, siedet schon bei $16^1/_2{}^0$ C., bedarf über 40 Th. Wasser zur Lösung und wird davon bald zersetzt. Schwefelwasserstoff erzeugt damit Weingeist, Wasser, Ammoniak, und Schwefel wird abgeschieden. Er ist isomer (heteromer) mit Amido-Essigsäurehydrat oder Glycocoll ($HO, C^4 {}^{H^3}_{NH^2}, O^3$). — Der Salpetersäureäther ist schwerer als Wasser (1,12), siedet erst bei 80° C., explodirt leicht in höherer Temperatur, giebt mit Ammoniak salpetersaures Salz und Aethylamin, nämlich: $C^4H^5O, NO^5 + 2NH^3 = NH^4O, NO^5 + N{}^{H^2}_{C^4H^5}$.

dessen Bereitung

und quantitative Prüfung.

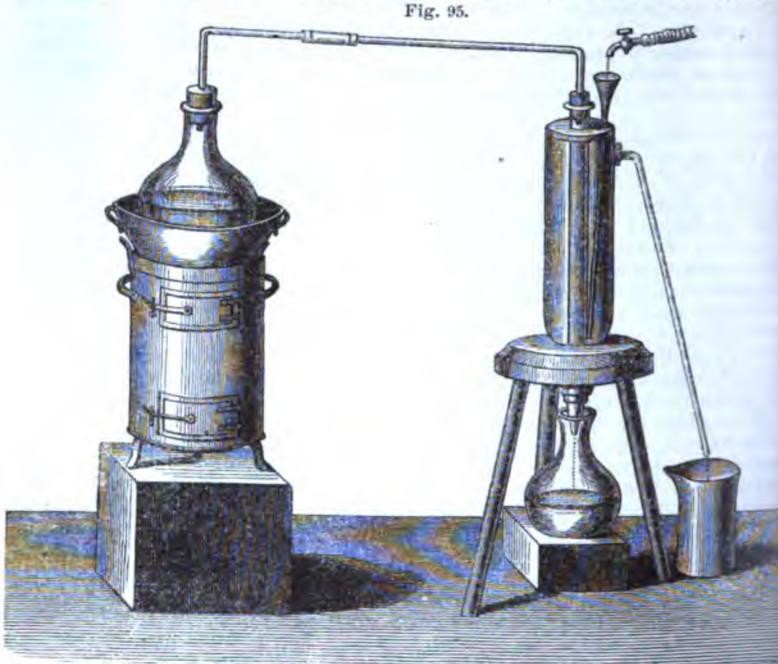
3. **Wein-Essigäther** oder **essigsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^4H^3O^3$ oder $AeO, \bar{A}c$, gewöhnlich kurzweg **Essigäther** (*Aether aceticus*, *Aether aethyloaceticus*) genannt, wird in pharmaceutischen Laboratorien am zweckmässigsten folgendermaassen bereitet: Man wägt in einem passenden Destillirkolben 3 Gewichtstheile höchst rectificirten Weingeist (0,833) ab, fügt dazu behutsam und unter Umschütteln, jedoch hinter einander, zunächst ebensoviel dem Gewichte nach concentrirte Schwefelsäure (englische Schwefelsäure von 1,830—1,835) und darauf, während die Mischung noch warm ist, 7 Gewichtstheile Essigsäure von 40 % Säuregehalt (spec. Gew. 1,06 bei 15° C.), welche gegenwärtig Handelsartikel ist. Man verschliesst den Kolben, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann aus dem Sandbade bei gelindem Feuer mit Anwendung des Mitscherlich'schen Kühlers $4^3/_4$—5 Gewichtstheile ab. Der Rückstand im Kolben ist verdünnte

Aether aceticus.

Schwefelsäure und kann als solche, so z. B. zur Bereitung von schwefelsau Eisenoxydul, verbraucht werden. — Befindet man sich zur Zeit nicht im Bes von Essigsäure von der angegebenen Stärke, so kann man auch krystallisi

Essig-Aether.

Fig. 95.



essigsaures Natron benutzen, doch wendet man in solchem Falle nicht 7 Th sondern 8 Theile davon an, vermischt den Weingeist, anstatt mit 3, mit 5 wichtstheilen englischer Schwefelsäure und trägt das Salz in die erkaltete Misch ein. Die Destillation wird wie im Vorhergehenden ausgeführt, doch besser dem Chlorcalciumbade (eine Lösung von rohem trockenem Chlorcalcium in 4 Wasser), dessen während des Kochens abdunstendes Wasser von Zeit zu Zeit d Nachgiessen von heissem Wasser ergänzt wird. Der Rückstand im Kolben schwefelsaures Natron mit Ueberschuss an Säure, welches in pharmaceutisc Laboratorien keine Verwendung findet, daher weggethan wird.

Reinigung des rohen Essig-Aethers.

Der auf die eine oder die andere Art gewonnene rohe Essigäther wir einem passenden Gefässe (Setzkolben oder Flasche) mit dem gleichen Volum W ser vermischt, dazu unter Umschütteln in kleinen Portionen verdünnte Aetznat lange zugefügt, bis alle saure Reaction verschwunden und sogar eine schwa alkalische eingetreten ist. Man lässt dann den Aether sich abscheiden, trennt auf eine zweckmässige Weise (Heber, Scheidetrichter) von der unterhalb bef lichen wässerigen Flüssigkeit und überfüllt ihn in einen passenden Destillir ben mit flachem Boden. Man fügt allmälig und unter Umschütteln den vie bis den dritten Theil dem Gewichte nach staubigtrockenes essigsaures Nat hinzu, verbindet den Kolben in vorhergehender Weise mit dem Mitscherli schen Kühler und rectificirt aus dem Wasserbade, bis etwa 4—4½ Gewichtsth übergegangen sind. Man nimmt das Destillat hinweg, giesst aus, setzt den R pienten wieder unter und lässt den Kolben erkalten. Ist dies geschehen, so gi man das früher gewonnene schwach alkalische Waschwasser in den Kolben und erwärmt von Neuem so lange, als noch Geistiges übergeht. Dieses letz Destillat kann bis zur nächsten Bereitung aufbewahrt oder zu *Spiritus acetico-aethe* verwandt werden. Die rückständige Salzlösung im Kolben wird durch Eindamp in einem blanken eisernen Kessel von Neuem in staubigtrockenes Salz verwan und zu späterer gleicher Verwendung benutzt.

Der Vorgang bei der im Vorhergehenden beschriebenen Erzeugung von Essigäther beruht lediglich in einer Wechselzersetzung zwischen dem in der weingeistigen Schwefelsäuremischung enthaltenen sauren schwefelsauren Aethyloxyd und der wässerigen Essigsäure; es entsteht gewässertere Schwefelsäure und essigsaures Aethyloxyd. Die wässerige Essigsäure selbst kann den Weingeist unmittelbar nicht ätherificiren, wohl aber thut es Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäurehydrat. Die Rectification mit staubigtrockenem essigsauren Natron hat die Entfernung allen Wassers zum Zwecke, dessen Anwesenheit im Essigäther mit der Zeit ein Sauerwerden desselben herbeiführen kann. Aetiologie des Vorganges.

Der reine Essigäther ist eine klare, farblose, sehr bewegliche, entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem angenehmen Geruche, siedet bei 74° C., besitzt ein spec. Gew. = 0,900 bis 0,904 bei 15° und 0,91 bei 0°, ist mit Aether und Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar, nicht aber mit Wasser, welches zu gleichen Volumtheilen damit geschüttelt nur den 10. Theil zum Verschwinden bringt, und dem Gewichte nach nur $^1/_{12}$ davon auflöst. Die Lösung ist augenblicklich neutral, erlangt aber bald eine saure Reaction. Die relative Reinheit des Essigäthers, d. h. dessen absoluter Gehalt an reinem essigsauren Aethyloxyd kann übrigens weder aus dem specifischen Gewichte, noch aus dem Siedepunkte, noch endlich aus dem Verhalten zu Wasser, sondern nur auf quantitativ-analytischem Wege mit Genauigkeit festgestellt werden, obwohl allerdings für die Praxis übige Data in ihrer Gesammtheit ausreichen. Die analytische Untersuchung geschieht nöthigenfalls am einfachsten nach der hierzu von Feldhaus angegebenen Methode, welche im Wesentlichen in Folgendem besteht: Man bringt etwa 45 Grane (oder 3 Grmm.) reinen krystallisirten Aetzbaryt in ein mit einem gut schliessenden Stöpsel versehenes Glas, welches etwa 14 Drachmen (oder 60 C.-C.) Wasser fasst, füllt es so weit mit reinem Wasser an, dass noch für den Essigäther Raum bleibt, setzt den Stöpsel auf und tarirt. Nach wiederabgenommenem Stöpsel nimmt man nun etwa 16 Grane (1 Grmm.) des zu prüfenden Essigäthers hinein, verschliesst gut, wägt wieder genau und erfährt aus der Gewichtszunahme genau die angewandte Quantität von Essigäther. Dann wird der Stöpsel festgebunden, das Glas unter öfterem Durchschütteln an einen warmen Ort gestellt oder in heisses Wasser getaucht und nach einigen Stunden erkalten gelassen. Beim Oeffnen des Gefässes muss der Geruch nach Aether vollständig verschwunden sein, gegenfalls müsste die Digestion noch eine Zeit lang fortgesetzt werden. Der Inhalt des Glases wird hierauf in ein Becherglas entleert, das Glas gut nachgespült, darauf Kohlensäuregas eingeleitet, bis alle alkalische Reaction verschwunden, das trübe Gemisch dann erwärmt, filtrirt, das Filter wohl ausgesüsst und das gesammte Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wird gesammelt, wohl ausgesüsst, getrocknet, gewogen und durch Division des Gewichts mit 1,32 (Product aus 88 in 116) die entsprechende Menge Essigäthers erkannt. Eigenschaften und Prüfung.

Der Essigäther ist isomer (heteromer) mit Buttersäurehydrat (HO, $C^8H^7O^3$) und propionsaurem Methyloxyd ($C^2H^3O, C^6H^5O^3$), und polymer mit Acetaldehyd ($C^4H^4O^2$) und dessen Isomeren (Elaldehyd, Metaldehyd und Paraldehyd).

4. Wein-Ameisenäther oder ameisensaures Aethyloxyd (*Aether Aethylo-formicus*) = C^4H^5O, C^2HO^3, auch kurzweg Ameisenäther genannt, wird am besten auf indirectem Wege nach dem von Löwig angegebenen Verfahren bereitet wird. Man übergiesst in einem passenden Destillirkolben (Fig. 96) mit flachem Boden und kurzem Halse 6 Gewichtstheile entwässertes Kleesäurehydrat mit 4 Gewichtstheilen käuflichem absoluten Weingeist, verschliesst den Kolben und lässt durch 24 Stunden unter öfterm Umschütteln in mässiger Wärme stehen, verbindet dann den Kolben mittelst eines doppelttubulirten Stöpsels, durch dessen einen Tubus ein Thermometer eingelassen ist, so dass der untere Theil bis in die Flüssigkeit reicht, in zweckmässiger Weise mit einem Mitscherlich'schen Kühler und Vorlage, welche letztere jedoch nicht lutirt wird. Man unterwirft dann den Inhalt der Destillation aus dem Sandbade. Sowie die Temperatur des Inhalts auf 135 bis 140° C. gestiegen, zerfällt der wesentlich aus Aetheroxalsäure (saurem oxalsaures Aethyloxyd) bestehende Inhalt des Kolbens in Kohlensäure und Ameisenäther (nämlich: $AeO\,HO\,2C^2O^3 = 2CO^2 + AeO, C^2HO^3$). Die Kohlensäure entweicht, der Ameisenäther sammelt sich in der Vorlage. Wenn die Ameisenäther.

Temperatur auf 160° gestigen ist, hört die Bildung von Ameisenäther auf und
Rückstand im Kolben besteht fast nur noch aus Oxaläther, welchen man d
Umgiessen in eine tubulirte Retorte und weitere Destillation gewinnen kann,

Fig. 96.



wegen dessen hohen Siedepunkts (180°) die Destillation aus dem ersteren Dest
apparate nur schwierig vor sich geht. Bedarf man übrigens des Oxaläthers n
so kann man denselben noch weiter in Ameisenäther überführen, indem
nachdem der Kolben erkaltet ist, von Neuem 2 Gewichtstheile entwässerte
säure zufügt und dann mit eingesetztem Thermometer weiter destillirt. —
also gewonnene Ameisenäther enthält stets geringe Mengen von Kohlensäure
und von Oxaläther beigemischt. Durch eine fractionirte Destillation aus
Wasserbade kann derselbe aber leicht von beiden getrennt werden, denn
Ameisenäther siedet bei 56°, der Kohlensäureäther aber erst bei 125°, und
Oxaläther, wie schon erwähnt, bei 180°.

Bereitung des verdünnten Ameisen-Aethers nach Wöhler.

Wenn es nicht um die Gewinnung von absolutem, sondern von verdünntem Am
äther zu thun ist, wie er als Zusatz zum gereinigten Spiritus benutzt wird, um letztern
franzbranntweinartigen Geruch zu ertheilen, so stellt man solchen nach dem von Wö
angegebenen Verfahren dar: Man vermischt in einem geräumigen Topfe 3 Pfd. höchstr
cirten Weingeist vorsichtig, jedoch ohne eine mässige Erwärmung zu vermeiden, mit 4
englischer Schwefelsäure, lässt erkalten, fügt dann 2 Pfd. Wasser zu und trägt dann all
unter fortdauerndem Umrühren mit einem hölzernen Rührstabe ein inniges Gemisch
1 Pfd. Stärke und 5 Pfd. feingepulvertem gutem Braunstein ein. Wenn alles Aufbr
durch entweichende Kohlensäure aufgehört, hört man mit dem Umrühren auf, bedeck
Gefäss gut, lässt absetzen, giesst dann die Flüssigkeit in den Cylinder des S. 63 besch
nen Destillirapparats ab und destillirt aus dem Wasserbade, so lange als noch Geh
übergeht. Das Destillat, welches durch freie Ameisensäure sauer reagirt, wird mit gebra
Magnesia neutralisirt, abermals aus dem Wasserbade rectificirt und das neutrale De
endlich durch nochmalige Rectification über staubigtrockenem Chlorcalcium möglichst

kasert. Das Destillat ist weingeisthaltiger Ameisenäther, enthält aber nebenbei mehr der weniger Acetaldehyd und Acetal, von denen es nöthigenfalls durch eine fractionirte stillation getrennt werden kann, da der Siedepunkt dieser drei Körper sehr verschieden t (Acetaldehyd siedet bei 22°, Ameisenäther bei 56°, Acetal bei 104°). Der wässerige Rückstand von der ersten Destillation enthält schwefelsaures Manganoxydul in Auflösung und kann, wenn man dessen bedarf, zu solchem verwerthet werden. Der Rückstand von der weiten Destillation enthält ameisensaure Magnesia, welche durch Filtriren der siedendheisen Lösung und Erkaltenlassen leicht rein gewonnen werden kann.

Der reine Ameisenäther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ngenehmem arakähnlichem Geruche, besitzt ein spec. Gew. = 0,918 bei + 17° C., iedet bei 56°, ist leicht entzündlich, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältisse mischbar, nicht aber mit Wasser, wird aber von letzterem in grösserer enge aufgenommen als Essigäther und ebenso noch schneller zersetzt unter ildung von Weingeist und freier Ameisensäure. Daher auch der Ameisenäther i nicht völliger Abwesenheit von Wasser noch viel mehr dem Sauerwerden terworfen ist als Essigäther. **Eigenschaften des reinen Ameisen-Aethers.**

Das ameisensaure Aethyloxyd ist isomer (heteromer) mit Propionsäurehydrat ($HO, C^6H^5O^3$) d mit essigsaurem Methyloxyd ($C^2H^3O, C^4H^3O^3$).

5. Wein-Butteräther oder buttersaures Aethyloxyd = C^4H^5O, $C^8H^7O^3$ (*Aether aethylo-butyricus*), gewöhnlich auch kurzweg Butteräther genannt, wird am vortheilhaftesten mit Anwendung von rohem Buttersäurehydrat (vgl. d. A.) bereitet. Man vermischt in einem passenden Setzkolben 5 Gewichtstheile sogenannten absoluten Alkohol mit ebensoviel englischer Schwefelsäure und fügt dann zu der noch warmen Mischung 8 Gewichtstheile von dem erwähnten Buttersäurehydrat. Man verschliesst den Kolben lose, stellt denselben eine Stunde oder etwas darüber auf das bis auf etwa 80° erhitzte Sand- oder Wasserbad, lässt dann erkalten und mischt ein dem Volum des Ganzen gleiches Volum Wasser hinzu. Der gebildete Aether sammelt sich auf der Oberfläche. Man scheidet denselben mittelst eines Scheidetrichters oder Hebers von der untern sauren Flüssigkeit, wäscht zunächst mit Wasser, sodann mit Wasser, dem man allmälig Aetznatron zufügt, bis alle saure Reaction verschwunden, und rectificirt dann aus einer tubulirten Retorte mit Liebig'schem Kühler aus dem Sandbade, oder bei kleinen Mengen aus dem in der beigegebenen Figur 97 dargestellten **Butteräther.**

Fig. 97.



einfachen Apparate. — Das letzte etwas alkalische Waschwasser enthält buttersaures Natron, indem ungeachtet des Ueberschusses an Weingeist doch ein Theil Buttersäure der Aetherification entgeht. Es kann zur gelegentlichen Wiedergewinnung der darin enthaltenen Buttersäure aufbewahrt werden. Die ersteren schwefelsäurehaltigen Waschwässer werden weggegossen. **Eigenschaften des reinen Butter-Aethers.**

Der reine Butteräther ist eine farblose, sehr bewegliche, entzündliche Flüssigkeit von angenehmem, obst- und gleichzeitig auch rumartigem Geruche, besitzt ein spec. Gew. = 0,90, siedet bei 112°, ist mit Weingeist und Aether in jedem

Verhältnisse mischbar, wird aber von Wasser wenig gelöst, daher auch wen zersetzt.

Das buttersaure Aethyloxyd ist isomer (heteromer) mit baldriansaurem Methylox $= C^2H^3O, C^{10}H^9O^3$ und mit Capronsäurehydrat $= HO, C^{12}H^{11}O^3$, und polymer mit Propy aldehyd und Aceton $= C^6H^6O^2$.

Baldrian-äther.

6. **Wein-Baldrianäther** oder **baldriansaures Aethyloxyd** $= C^4H^5$ $C^{10}H^9O^3$ (*Aether aethylo-valerianicus*) wird ganz in derselben Weise, wie im Vorhe gehenden vom Butteräther angegeben, bereitet, nur dass man anstatt der Butte säure 10 Gewichtstheile rohe (nicht rectificirte) Baldriansäure (vgl. § 159) anwe det und im Uebrigen ganz in gleicher Art verfährt. — Das rein baldriansau Aethyloxyd ist eine wasserhelle ätherische Flüssigkeit von durchdringende Obstgeruche, hat ein spec. Gew. = 0,866 bei + 18° C., siedet bei 131°, ist n Weingeist in jedem Verhältniss mischbar, wird von Wasser nur wenig gelöst.

Es ist isomer (heteromer) mit Oenanthylsäurehydrat $= HO, C^{14}H^{13}O^3$, mit capronsaur Methyloxyd $= C^2H^3O, C^{12}H^{11}O^3$, buttersaurem Propyloxyd $= C^6H^7O, C^8H^7O^3$ und de nachfolgenden Aether.

Amyl-Essig-äther.

7. **Amylessigäther** oder **essigsaures Amyloxyd** $= C^{10}H^{11}O, C^4H^3$ (*Aether amylo-aceticus*) wird zur Darstellung der sogenannten Fruchtessenzen od Fruchtätheren (*Pear Oil*) benutzt und zu diesem Zwecke folgendermaassen bereit Man mischt in einem passenden Setzkolben 8 Gewichtstheile gereinigten Am alkohol mit 6 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure, indem man letztere la sam und unter stetem Umschütteln in den ersteren einträgt, unter Vermeidung grosser Erhitzung. Man lässt hierauf das Gemisch so lange stehen, bis eine ein Reagensglas abgegossene kleine Probe davon beim Zumischen von Was kein Oel mehr abscheidet, aller Amylalkohol folglich in saures schwefelsau Amyloxyd übergeführt ist. Darauf fügt man 6 Gewichtstheile Eisessig hin verschliesst den Kolben lose und lässt denselben durch einige Stunden an ein 70—80° warmen Orte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man erkalten u giesst dann Wasser zu. Der gebildete Aether sammelt sich auf der Oberfläc und wird in gleicher Weise, wie im Vorhergehenden von buttersaurem und b driansaurem Aethyloxyd angegeben, abgeschieden und weiter behandelt. — I essigsaure Amyloxyd ist eine farblose dünne Flüssigkeit von höchst durchdring dem aromatischem birnenähnlichem Geruche, mit Weingeist mischbar, nicht a mit Wasser, ist leichter (0,86) als letzteres und siedet bei 131° C.

Es ist mit dem baldriansauren Aethyloxyd isomer (heteromer), und hat damit a gleichen Siedepunkt.

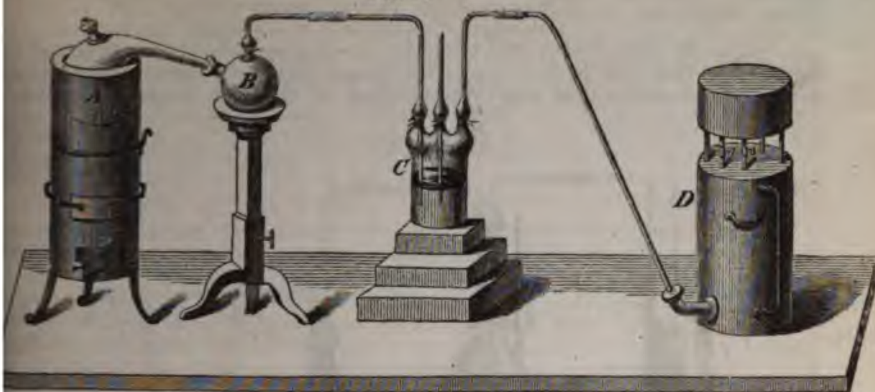
Ganz in gleicher Weise wie Amyl-Essigäther bereitet man auch **Amylb teräther** (buttersaures Amyloxyd) und **Amyl-Baldrianäther** (baldriansau Amyloxyd), nur dass man im ersteren Falle anstatt der 6 Theile Essigsäure drats 8 Theile Buttersäurehydrat, und im zweiten Falle 10 Theile Baldriansäu hydrat anwendet, im Uebrigen aber ganz ähnlich verfährt. Das buttersa Amyloxyd siedet bei 171°, das baldriansaure bei 188°, beide sind mit Weing in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser aber nur äusserst wenig löslich. verdünnte weingeistige Lösung hat einen sehr angenehmen Geruch. Alle di Aethere werden in der Conditorei und Parfümerie benutzt.

Chlor-äther.

8. **Chlorätherweingeist** (*Spiritus Aetheris chlorati*), **versüsster Sa geist** (*Spiritus Salis dulcis, Spiritus muriatico-aethereus*). Lässt man Chlor Weingeist einwirken, so sind die resultirenden Producte sehr mannigfaltig und nach der Concentration des Weingeistes und der Dauer der Einwirkung versc den. Bei Anwendung von sehr starkem Weingeist entstehen zunächst, indem Chlor dem Weingeiste gegenüber wie ein oxydirender Körper wirkt, Aldehyd Chlorwasserstoff, welcher letztere im *statu nascente* auf einen andern Theil W geist reagirend die Bildung von Aethylchlorür und Wasser hervorruft. Bei weitern Einwirkung des Chlors auf diese neugebildeten Producte entstehen chlorte Chloräthyle (vgl. u.) und gechlorte Aldehyde, von welchen letzteren chlorreichste, $C^4{H \atop Cl_3}O^2$, unter dem Namen **Chloral** bekannt ist. Ist der Weing

mittelst eines Stückchens Kautschuckrohrs mit einander verbundenen Verbin-gsröhren zwischen *B* und *C* auseinander und hebt die Retorte aus dem Sande

Fig. 99.



ans. — Anstatt der concentrirten Schwefelsäure kann nach Wagner auch eine upsdicke Lösung von Chlorzink benutzt werden. Das Aethylengas wird dabei e alle anderen Nebenproducte gewonnen, und das zurückbleibende Chlorzink n nach vorgängiger Entwässerung immer wieder benutzt werden. Bereitung von ölbildendem Gas nach Wagner.

Das Aethylengas entsteht ausser bei der eben beschriebenen Einwirkung eines ermaasses von Schwefelsäure oder von Chlorzink auf Weingeist noch in man-n anderen Fällen, so besonders in grosser Menge bei schnellem und hohem Er-en vieler nicht flüchtiger organischer Körper, z. B. der Harze, fetten Oele, des zes und der Steinkohlen, und gehört zu den wesentlich leuchtenden Gemeng-ilen des aus letzteren gewonnenen Leuchtgases. Von allen fremdartigen Ein-ngungen befreit ist es farblos, von unangenehmem, erstickenden Geruche, einem c. Gew. = 0,968 bei 0°, durch starken Druck und eine bis auf − 100° ge-rte Abkühlung zu einer Flüssigkeit verdichtbar, in Wasser wenig, in Weingeist, ther, ätherischen und fetten Oelen etwas mehr löslich. Mit atmosphärischer Luft er Sauerstoffgas gemengt, verpufft es bei Annäherung eines entzündeten Körpers t grosser Heftigkeit; zur vollständigen Verwandlung in Wasser und Kohlen-ure bedarf es sein dreifaches Volum Sauerstoffgas.

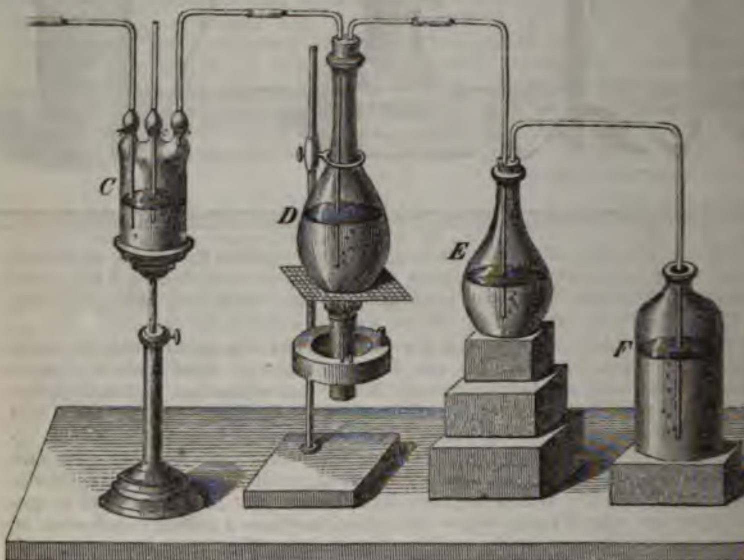
Wasserfreie und rauchende Schwefelsäure absorbiren das Aethylengas und er-ugen damit eine eigenthümliche Verbindung, Carbylsulfat genannt, welche ich gebildet wird, wenn man Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure durch rei-n Aether (Aethyloxyd) absorbiren lässt, und deren Zusammensetzung den Ver-ältnissen $C^4H^4 4SO^3$ (vielleicht $C^4H^4O^2 2S^2O^5$) entspricht. Sie giebt in Berührung it Wasser zur Entstehung mehrerer gepaarter Schwefelsäuren Veranlassung, von enen besonders die Aethionsäure und die Isäthionsäure Gegenstände aus-ührlicher Untersuchungen gewesen sind. Doch haben diese Untersuchungen bis ahin noch nicht zu einer unzweifelhaften Feststellung der rationellen Zusammen-etzung der einen so wie der andern Säure geführt. Der äthionsaure Baryt ent-ält die Elemente von 2 Aeq. Baryt, 1 Aeq. Aethyloxyd und 4 Aeq. Schwefelsäure. r ist in Wasser löslich, wenig in Weingeist, in der Wärme leicht zersetzbar. Der säthionsaure Baryt enthält die Elemente von 1 Aeq. Baryt, 1 Aeq. Aethyloxyd und Aeq. Schwefelsäure. Er wird vom Weingeist in viel reichlicherer Menge als das orhergehende Salz gelöst, erleidet bei + 300° noch keine Zersetzung und liefert i stärkerer Erhitzung weder Weingeist noch Aether unter seinen Zersetzungspro-ucten. Isäthionsaures Ammoniumoxyd zerfällt durch Erhitzung bis auf 220° C. Wasser und Taurin (vgl. § 168), einen in der Galle vorkommenden krystallisir-ren schwefelreichen Körper. Die Isäthionsäure ist isomer mit Aetherschwefelsäure. Verwandlung durch Schwefelsäure.

Aethylengas und Chlorgas im feuchten Zustande in einem Ballon zusammen-racht verdichten sich, wie schon erwähnt, zu einer ölartigen, in Wasser unter-

Holländische Flüssigkeit.

sinkenden Flüssigkeit, welche gewöhnlich Oel des ölbildenden Ga
auch holländische Flüssigkeit genannt wird, weil sie von einem Ve
ländischer Chemiker, die sich zu Ende des vorigen Jahrhunderts zu ger
lichen chemischen Arbeiten verbunden hatten, zuerst erzeugt und b
wurde. Sie wird auch Chlorelayl, Elaylchlorür, Chlorätherin genannt,
nelle Name ist aber Chloräthylen oder Aethylenchlorid $= C^4H$
Verbindung lässt sich leicht in grösserer Menge darstellen, indem man A
bei seinem Austritte aus dem Waschgefässe *C* (Fig. 99) langsam in

Fig. 100.



schwach erwärmte chlorentwickelnde Mischung aus zweifach-chromsa
und concentrirter Salzsäure einströmen lässt. Das Gefäss mit der chlore
den Mischung *D* (Fig. 100) ist dann weiter mit einer Wasser enthaltend
schen Flasche *E* und diese endlich mit einer gewöhnlichen weitmündig
F, worin dünne Kalkmilch sich befindet, verbunden. Sobald die Misch
Flasche *D* grün geworden, die Chlorentwickelung somit vollendet ist,
Zuströmen von Aethylengas unterbrochen, und der Inhalt der Flasche
zum Sieden erhitzt. Das Chloräthylen destillirt über und sammelt si
Flasche *E* am Boden. Es wird zunächst mit alkalischem Wasser gewa
dann mit Schwefelsäure, bis keine Schwärzung mehr eintritt, wiederhol
telt und dann aus dem Wasserbade rectificirt. — Dieselbe Verbindung
erhalten, wenn man in erwärmtes flüssiges Fünffach-Chlorantimon (Sb Cl
Aethylengas einströmen lässt, als es noch davon absorbirt wird, und d
dann destillirt. Das Fünffach-Chlorantimon wird zunächst zu Dreifach
mon reducirt, welches mit dem gleichzeitig entstandenen Chloräthylen
bindung ($Sb\,Cl^3, C^4H^4Cl^2$) erzeugt, welche bei der Destillation in ihre nä
standtheile zerfällt. Das Destillat wird wie im Vorhergehenden gerei
man lässt gleichzeitig Aethylengas und Chlorgas in das Antimonchlorid
— das reducirte Antimonchlorid wird fortdauernd regenerirt und die B
Chloräthylen geht ununterbrochen vor sich (A. W. Hoffmann).

Verschiedene Ansichten über deren chemische Constitution.

Das reine Chloräthylen ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich
formähnlichen Geruche, süsslichem Geschmack, einem specifischen Ge
1,28, siedet bei + 85° C., ist in Weingeist und Aether, nicht in W
lich, wird durch concentrirte Schwefelsäure und Kalilauge nicht veränd

ämlich: $C^2HCl^3 + 4KO = KO,C^2HO^3 + 3KCl$. Wird zu etwas stark nter Kalilösung ein wenig von einer Kupfervitriollösung, darauf etwas Clo- zugefügt und das Ganze dann erwärmt, so wird das Kupferoxyd zu Oxy- m Theil sogar zu Metall reducirt (Ameisensäure bringt unter gleichen Ver- ssen die Erscheinung nicht hervor). Wird derselbe Versuch anstatt mit rvitriol mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd angestellt, so metallisches Silber, und setzt man dann Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, so Chlorsilber abgeschieden. Kalium erleidet in flüssigem Chloroform, wenn es ommen wasserfrei ist, keine Veränderung; wird es aber in dampfförmigem roform erhitzt, so findet Explosion statt. Ammoniak mit Chloroform in Wech- irkung ruft die Entstehung von Chlorammonium und Cyanammonium hervor $HCl^3 + 5NH^3 = 3(NH^4,Cl) + NH^4,C^2N$). — Das Chloroform ist ein treff- es Lösungsmittel für viele Stoffe, so für Schwefel, Phosphor, Iod, Harze, Kaut- uck, Gutta-Percha, Alkaloide. Von diesen letzteren ist es fast nur das Mor- n, welches vom Chloroform nur in sehr geringer Menge ($1^2/_3$ Gewichtsth. auf Chloroform) aufgenommen wird. — Dem Chloroform entspricht ein Bromoform l ein Iodoform. Das erstere ist flüssig, mehr als 2mal schwerer als Wasser; s letztere bildet glänzende citrongelbe krystallinische Blättchen, welche bei 115° melzen und leicht sublimiren.

10. **Iodäthyl** oder **Aethyliodür**, welches sich zur Darstellung vieler zusam- Iodäthyl. engesetzter Weinätherarten und ebenso der sogenannten Doppel-Aethere so vortreff- ch eignet und neuerdings ausserdem noch in mehrfacher anderer Beziehung so wichtig eworden ist, wird sehr zweckmässig nach folgendem, von Marchand angegebe- en Verfahren bereitet: Man füllt eine Flasche zu $^5/_6$ mit stärkstem Weingeist, löst n diesem $^1/_{50}$ Iod auf und setzt dann, sobald kein unaufgelöstes Iod sich mehr am Boden befindet, allmälig $^1/_5$ vom genommenen Weingeist Phosphor unter behutsa- mem Umschütteln hinzu, verschliesst das Gefäss lose und lässt stehen, bis die Flüssigkeit unter Bildung von Iodäthyl und Aether-Phosphorsäure farblos gewor- den ist (nämlich: $6C^4H^6O^2 + 5I + P = 5C^4H^5I + C^4H^5O\,2HO,PO^5 + 4HO$). Man giesst hierauf einen Theil von dieser Flüssigkeit in eine andere Flasche ab, löst abermals $^1/_{50}$ Iod darin auf, fügt die Lösung zu dem Reste, welcher sich nach einiger Zeit wieder entfärbt, und wiederholt dies so oft, bis man etwa 60 Ge- wichtsth. Iod auf je 100 Gewichtsth. Weingeist verbraucht hat. Das Iod unmit- telbar in die Flasche einzutragen, worin sich der Phosphor am Boden befindet, ist wegen der starken Erhitzung, welche beim Zusammentreffen von festem Iod und Phosphor eintritt, nicht rathsam. Die Flüssigkeit nimmt zuletzt eine ölige Con- sistenz an und löst in diesem Zustande viel Phosphor auf, so dass sie an der Luft raucht. Sie wird deshalb von dem auf dem Boden befindlichen unaufgenommenen Phosphor abgegossen und vor der Destillation noch mit ein wenig alkoholischer Iodlösung versetzt, um den gelösten Phosphor zu binden. Hierauf werden etwa $^4/_5$ von der Flüssigkeit aus dem Wasserbade abdestillirt, das Destillat wird mit Wasser versetzt und das sich abscheidende Iodäthyl nach wiederholtem Schütteln mit einer neuen Portion Wasser über Chlorcalcium getrocknet (Journal für pract. Chemie, Bd. 33, S. 186).

Das Iodäthyl ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von 1,946 spec. Gew. Dess Eige schaf bei + 16° C., durchdringendem ätherartigen Geruche, siedet zwischen 70 und 72° C., ist nicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, mit Weingeist und Aether misch- bar. Dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt, zerfällt es in Iod und Aethyl, an der Luft in Iod und Aethyloxyd, färbt sich daher in beiden Fällen braun. Durch Schütteln mit etwas Kalilauge kann das freie Iod weggenommen werden. Chlor verwandelt das Iodäthyl unter Abscheidung von Iod in Chloräthyl; eine wässerige Kalilösung wirkt nur sehr langsam auf Iodäthyl ein, eine weingeistige Kalilösung dagegen giebt damit Iodkalium und Weingeist.

In weingeistiger Lösung wird das Iodäthyl durch Silbersalze in derselben u Weise zersetzt wie die Iodalkalimetalle; es schlägt sich Iodsilber nieder und die Lösung enthält die dem angewandten Silbersalz entsprechende Aethylverbindung (Löwig). Auch beim Erhitzen von Silbersalzen mit trockenem Aethyliodür in zu- geschmolzenen Röhren auf 100° C. findet dieselbe Umsetzung statt. So erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd salpetersaures Aethyloxyd und Iodsilber ($C^4H^5I + AgONO^5 = AgI + C^4H^5O,NO^5$); mit kohlensaurem Silberoxyd erhält man koh-

lensaures Aethyloxyd, mit pyrophosphorsaurem Silberoxyd beim Erwär phosphorsaures Aethyloxyd (2AeO, bPO^5), mit Silberoxyd beim Erwärm ($C^4H^5I + AgO = C^4H^5O + AgI$). — Ueber das Verhalten des Iodäth Metallen vgl. S. 250.

7. Die Alkoholene.

Alkoholene. § 144. Die **Alkoholene** entstehen aus den Alkoholen d ziehung allen Sauerstoffs in Verbindung mit der entsprechend Wasserstoff in Form von Wasser, was mittelst conc. Schwefelsä besser mittelst Chlorzink leicht bewerkstelligt werden kann. Ist allgemeine Formel eines Alkohols = $C^nH^{n+2}O^2$, so ist die a Formel des entsprechenden Alkoholens = C^nH^n. Sie sind so einander sämmtlich isomer, oder vielmehr polymer. Die speciel nung ist von den Namen des Alkoholradicals abgeleitet, z. B. Me C^2H^2, Aethylen = C^4H^4, Propylen = C^6H^6, Butylen = C^8 len = $C^{10}H^{10}$ u. s. w. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie entw förmig (Methylen, Aethylen), oder flüssig (Amylen), oder fest (Mel aber auch in dieser Beziehung, sowie in Beziehung auf Siedpunk dichte und andere specielle Eigenthümlichkeiten mehrfache Bei Metamerien dar. Sie werden von concentrirtester Schwefelsäure abs in saure schwefelsaure Aethersalze übergeführt (z. B. $C^4H^4 + 2$ HO, C^4H^5O 2 SO^3), aus welchen durch Behandlung mit Wasser der liche Alkohol wieder regenerirt werden kann. — Sie gehen mittelbar, theils mittelbar mit den Oxygenoiden Verbindungen ein, i die letzteren zu 2 Aeq. enthalten sind, und können, wesentlich wendung der Iodverbindungen, in zweisäurige Aetherbasen und z Alkohole (Glycole) übergeführt werden. Iodäthylen, C^4H^4 giebt mit essigsaurem Silberoxyd: 2AgI + $C^4H^4O^2$ 2$\overline{Ac}$, d. saures Aethylenoxyd, und dieses mit Kalihydrat: 2KO$\overline{Ac}$ und d. h. zweisäuriger Aethylenalkohol (Aethylenglycol), welcher u dazu günstigen Verhältnissen 4 Aeq. Sauerstoff aufnehmen kann durch zu 2HO und HO, $C^4H^3O^5$, d. h. Aethylenalkoholsäure (Gl Oxyessigsäure, Essigmilchsäure) wird (vgl. S. 274).

Alkoholene von pharmaceutischem Interesse sind besonders:

Oelbildendes Gas. 1. **Aethylen.** Es führt gewöhnlich den Namen **ölbildendes Gas** weil es, mit feuchtem Chlorgas zusammengebracht, unter Aneignung ein Volums des letztern zu einer ölartigen Flüssigkeit sich verdichtet. Bei von Aethylengas durch Erhitzen einer aus 1 Th. Weingeist von 85 bis 4 Th. englischer Schwefelsäure bestehenden Mischung findet, besonders Ende der Operation, sehr häufig starkes Aufschäumen und in Folge des steigen statt. Diesem Uebelstande kann, wie **Wöhler** zuerst beobach vorgebeugt werden, wenn man in das Gemisch soviel ausgewaschenen Kiessand schüttet, dass es damit eine dicke, kaum mehr flüssige Masse diese nun erhitzt. Es findet kein Aufblähen statt, die Zersetzung kan Ende geführt werden, und man erhält fast den ganzen Kohlenstoffgehalt geistes in Form von Aethylengas. Von 50 Grmm. Weingeist von 80 **Wöhler** über 22 Liter Gas. Man bedient zur Ausführung der Ope nachverzeichneten Apparats (Fig. 99). In der Retorte *A* ist das Gemisch geist, Schwefelsäure und Sand enthalten, die Vorlage *B* ist zur Aufsam überdestillirenden Flüssigkeit bestimmt, die Woulf'sche Flasche *C* enthält Aetznatronlauge, durch welche dem durchströmenden Gase die beigemeng felige Säure entzogen wird; das gewaschene Gas wird in dem mit Was ten Gasreservoir *D* gesammelt. Die Operation ist vollendet, sobald di Nebel in der Retorte und in der Vorlage *B* sich zu zeigen beginnen.

aufschwimmenden Wasser getrennt, mit kalihaltigem Wasser gewaschen und darauf für sich rectificirt.

Dessen Eigenschaften.

Das einfach-gechlorte Aethylchlorür hat dieselbe elementare Zusammensetzung wie die holländische Flüssigkeit, entsprechend der empirischen Formel $C^4H^4Cl^2$, aber eine verschiedene Constitution, unterscheidet sich daher auch von dieser in mehreren Punkten wesentlich. Es ist im reinen Zustande, d. h. wenn es vollkommen frei ist von Weingeist, Aethylchlorür und chlorreicheren Substitutionsproducten, ein leichtflüssiges, farbloses Liquidum, welches in Geruch und Geschmack zwar der holländischen Flüssigkeit sehr ähnelt, aber bei einem spec. Gewichte = 1,174 bei + 17° schon bei + 64° siedet und durch eine weingeistige Kalilösung keine Zersetzung erleidet. Es ist in Wasser unlöslich, mit Aether und Weingeist in jedem Verhältniss mischbar, macht den Hauptgemengtheil des A r a n'schen Aethers (*Aether s. Liquor anaesthelicus Aranii, Aether chlorhydricus chloratus*) aus, welcher in neuerer Zeit als anästhesirendes Mittel in Anwendung gekommen ist.

Aran-scher Aether.

Zeigt der im Handel vorkommende A r a n'sche Aether ein höheres spec. Gewicht als das oben angegebene, so enthält derselbe chlorreichere Producte, und zwar um so chlorreichere, je höher das spec. Gewicht. Solche chlorreichere Producte sind zweifach-gechlortes Aethylchlorür = $C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{Cl^2},Cl$, auch Acetylchlorid = C^4H^3,Cl^3 genannt, dessen spec. Gewicht = 1,370, Siedepunkt bei 75° C. ist; ferner dreifach-gechlortes Aethylchlorür = $C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Cl^3},Cl$, welches ein spec. Gewicht = 1,530 besitzt und bei 120° siedet, endlich vierfach-gechlortes Aethylchlorür = $C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl^4},Cl$, welches bei 146° siedet und ein spec. Gewicht = 1,644 zeigt. Alle diese Producte werden gebildet, indem man Chlorgas in einfach-gechlortes Aethylchlorür, welches mit einer 2—3 Zoll hohen Wasserschicht bedeckt ist, langsam einströmen lässt. Die Chlorabsorption geht sehr rasch vor sich, daher es nothwendig ist, um das Zurücksteigen zu vermeiden, eine dreifach tubulirte Flasche einzuschalten, worin etwas Wasser enthalten und in deren mittlere Oeffnung ein bis in das Wasser reichendes Sicherheitsrohr luftdicht eingesetzt ist. W i g g e r s giebt als anästhesirendes Mittel dem vierfach-gechlorten Aethylchlorür den Vorzug und lässt daher das Einleiten des Chlorgases langsam so lange fortsetzen, bis das Product ein spec. Gewicht sehr nahe = 1,6 zeigt. Es wird dann zunächst zweimal mit Wasser und darauf mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen. Ein A r a n'scher Aether, welchen ich direct aus Paris bezogen, zeigte bei + 16° C. ein spec. Gewicht = 1,32; es war demnach ein Gemenge aus dem ersten und dem zweiten Substitutionsproducte.

Wird die Einwirkung des Chlors noch länger unterhalten, so entsteht endlich fünffach-gechlortes Chloräthyl = C^4Cl^5, Cl, welches mit dem Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff, C^2Cl^3, identisch ist (vgl. S. 179).

Chlormethyl.

9. C h l o r m e t h y l oder M e t h y l c h l o r ü r = C^2H^3,Cl oder MeCl ist durch seine Beziehung zum Chloroform ebenfalls von pharmaceutischem Interesse. Es kann in ähnlicher Weise wie Aethylchlorür oder auch durch Erwärmen eines Gemisches aus 1 Th. Methylalkohol und 3 Th. englischer Schwefelsäure mit 2 Th. Kochsalz dargestellt werden. Es ist noch bei — 18° gasförmig. Weingeist löst das Gas in sehr reichlicher Menge, Wasser nimmt das vierfache Volum davon auf. Mit einer conc. Lösung von Kalihydrat in zugeschmolzener Glasröhre längere Zeit erwärmt, wird es in Methylalkohol übergeführt unter Bildung von Chlorkalium. Chlorgas wirkt im zerstreuten Lichte nicht darauf ein, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes dagegen findet ein Austausch von 1, 2 oder 3 Wasserstoffäquiv. gegen Chlor statt und es entstehen der Reihe nach drei Verbindungen, nämlich: einfach-gechlortes Methylchlorür = $C^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Cl}Cl$, zweifach-gechlortes Methylchlorür $C^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl^2}Cl$ und dreifach-gechlortes Methylchlorür = C^2Cl^3,Cl oder Doppelt-Chlorkohlenstoff (vgl. S. 178). Die mittlere von diesen Verbindungen, das zweifach-gechlorte Methylchlorür ist unter dem Namen C h l o r o f o r m sehr bekannt, wurde auch, von der Ansicht ausgehend, dass sie die der Ameisensäure entsprechende Chlorverbindung des Ameisensäureradicals (Formyl = C^2H) sei, mit dem theoretischen Namen F o r m y l c h l o r i d oder F o r m y l h y p e r c h l o r ü r bezeichnet. K o l b e nennt die Verbindung H y d r o c a r b o n c h l o r i d.

Chloroform.

Das Choroform entsteht ausserdem noch bei einer grossen Anzahl von chemischen Reactionen, so bei der Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascenti* auf in verdünntem Weingeiste gelösten C^2Cl^4, z. B. $C^2Cl^4 + 2Zn + HCl = 2ZnCl + C^2HCl^3$, ferner bei der Einwirkung von Kalihydrat auf dreifach-gechlortes Aldehyd oder Chloral, nämlich: $C^4{}^{H}_{Cl^3}O^2 + KOHO = KOC^2HO^3 + C^2HCl^3$, und auf dreifach-gechlorte Essigsäure, nämlich: $HO,C^4Cl^3O^3 + 2KOHO = 2KOCO^2 + 2HO + C^2HCl^3$, endlich bei der Destillation von Holzgeist, Weingeist, essigsauren Salzen, Aceton, Terpentinöl u. s. w. mit Chlorkalk. Die Materialien jedoch, welche gewöhnlich zur Darstellung von Chloroform, das gegenwärtig in der Medicin und in der chemischen Technik eine vielfache Anwendung findet, wohl fast ausschliesslich benutzt werden, sind mit Wasser verdünnter Weingeist und in Wasser zerrührter Chlorkalk. In Betreff der Verhältnisse, nach welchen diese Materialien angewandt werden müssen, um die reichlichste Ausbeute zu erhalten, sind die Angaben sehr verschieden. Die neuesten von Rahmdohr mit grosser Umsicht ausgeführten Versuche (Archiv der Pharm. Bd. 83, S. 280) haben schliesslich folgendes Verfahren als das beste erkennen lassen: 15 Pfund (zu 16 Unzen) Chlorkalk, welcher 22—23 % wirksames Chlor enthält, werden in einer geräumigen kupfernen Destillirblase, die von den darin zu behandelnden Materialien nur zur Hälfte angefüllt werden darf, mit der vierfachen Menge Wasser sorgfältig angerührt und nach 12—18 stündigem Stehen mit 30 Unzen Weingeist von 0,845 spec. Gewicht versetzt. Die Mischung wird dann entweder durch Einleiten von erhitztem Wasserdampf erwärmt, oder dadurch, dass man die in einen etwas weiteren Behälter eingesetzte Blase von Aussen mit Wasserdampf erhitzt (wo die zu beiden Arten von Erwärmung nöthigen Vorrichtungen fehlen, kann auch unmittelbar flammendes Holz- oder Strohfeuer, welches schnell sich beseitigen lässt, angewandt werden). Bei etwa 80° beginnt eine lebhafte Reaction, und die Masse würde unfehlbar übersteigen, wenn man noch länger fortfahren wollte, zu erhitzen. Sobald daher die ersten Tropfen Chloroform in der Vorlage erscheinen, muss die Erwärmung sofort unterbrochen werden. Die Destillation geht dann ununterbrochen von selbst weiter von statten, und wenn sie ihr Ende erreicht hat, wird auch durch erneuertes Erhitzen kein Chloroform weiter erhalten. Die Quantität des so gewonnenen, von Wasser getrennten rohen Chloroforms beträgt 1 Pfund, also etwas mehr als die Hälfte vom angewandten Weingeist. Es wird mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, darauf einige Tage über Chlorcalcium stehen gelassen und endlich aus dem Wasserbade mit Anwendung des Mitscherlich'schen Kühlapparates rectificirt.

Aetiologie des Vorganges.

Der Vorgang bei dem soeben beschriebenen Processe scheint im Wesentlichen darin zu bestehen, dass der Weingeist unter dem Einflusse des überschüssigen Kalks (welcher in keinem Chlorkalk fehlt, nach mehreren Vorschriften von vornherein aber ausserdem noch zugesetzt werden soll) durch den unterchlorigsauren Kalk zu Essigsäure oxydirt wird, nämlich:

$$C^4H^6O^2 + 2CaOClO + CaO + Aq. = 2CaCl + 3HO + CaOC^4H^3O^3 + Aq.$$

und diese sodann durch die weitere Einwirkung des unterchlorigsauren Kalks in Chloroform, Kohlensäure und Wasser sich umsetzt, nämlich:

$$CaOC^4H^3O^3 + 3CaOClO = 2CaOCO^2 + 2CaOHO + C^2HCl^3.$$

Dass die Ausbeute an Chloroform niemals das aus diesen Gleichungen sich ergebende theoretische Resultat erreicht, sondern mehr oder weniger weit davon zurücksteht, dürfte wohl hauptsächlich darin seinen Grund haben, dass ein grosser Theil von dem Weingeist gleichzeitig auch zu Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser oxydirt wird.

Eigenschaften des Chloroforms.

Das reine Chloroform ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringenden angenehmen, etwas süsslichem Geruche, neutral, nicht entzündlich, in Wasser nur sehr wenig löslich, ertheilt diesem auch keine saure Reaction, dagegen mit Weingeist, Aether und Oelen in jedem Verhältnisse mischbar, von einem spec. Gewicht = 1,491 bei 17½° C., 1,525 bei 0°, siedet zwischen 61 und 62° C., wird durch conc. Schwefelsäure nicht gefärbt; durch wiederholte Destillation in einem Strome von Chlorgas wird es unter Bildung von Chlorwasserstoff in C^2Cl^4 (d. h. dreifach-gechlortes Methylchlorür = C^2Cl^3,Cl) übergeführt; durch eine wässerige Kalilösung wird es nicht verändert, durch eine weingeistige wird es in der Wärme allmälig in ameisensaures Kali und Chlorkalium verwan-

von vornherein mehr oder minder wasserhaltig, so entstehen aus dem Aldehyd durch Wasserzersetzung auch Essigsäure und durch Rückwirkung dieser letztern auf Weingeist auch Essigäther, und endlich durch Einwirkung des weiter einströmenden Chlors auf letztere auch gechlorter Essigäther = $C^4{}^{H^3}_{Cl^2}O, C^4H^3O^3$. Alle diese Producte nun können mehr oder weniger als Gemengtheile des oben genannten officinellen Präparats betrachtet werden.

Man bereitet den Chlorätherweingeist gewöhnlich durch Destillation einer Mischung aus 24 Gewichtsth. Weingeist von 0,833 und 6 Th. englischer Schwefelsäure über ein Gemisch aus 8 Th. Kochsalz und 3 Th. fein gepulvertem Braunstein, und Rectification des zuvor neutralisirten Destillats. Der Rückstand in der Retorte besteht aus schwefelsaurem Natron nebst unzersetztem Kochsalz, schwefelsaurem Manganoxydul und den fremden Gemengtheilen des Braunsteins, welche Körper alle zu einer festen steinharten Masse zusammengebacken sind und nur mit Anwendung der grössten Behutsamkeit mittelst wiederholten Aufgiessens von Wasser aus der Retorte entfernt werden können, wenn diese dabei nicht zu Grunde gehen soll. Solchem Uebelstande aber entgeht man leicht, wenn man, anstatt in der angegebenen Weise zu verfahren, folgendermaassen zu Werke geht: *Spiritus Aetheris chlorati s. Salis dulcis*

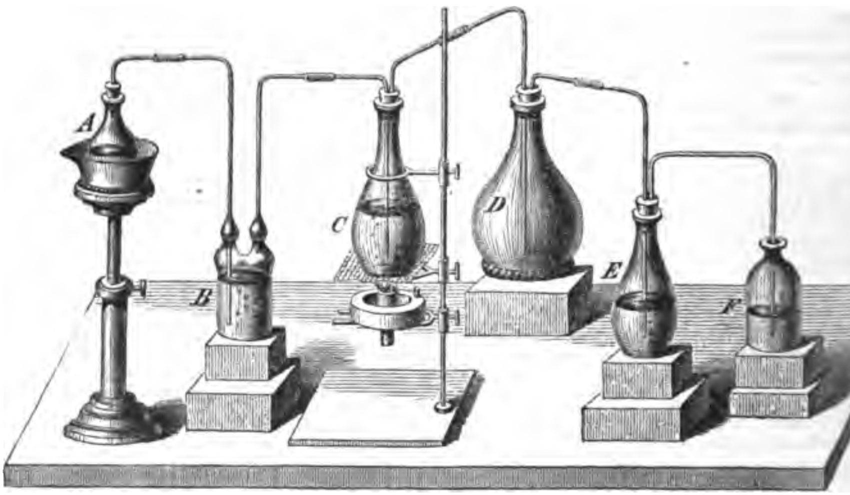
24 Gewichtsth. stärksten Weingeistes werden mit 6 Gewichtsth. unverdünnter roher Salzsäure vermischt, darauf zu dieser Mischung allmälig in kleinen Portionen unter Umschütteln 6 Gewichtsth. besten Chlorkalks eingetragen. Man lässt das Gemenge 24 Stunden stehen, fügt dann so viel staubigtrockenen gelöschten Kalk hinzu, als erforderlich ist, um die noch vorhandene freie Säure abzustumpfen, und destillirt dann aus dem Wasserbade in dem S. 64 beschriebenen Cylinder 21 Gewichtsth. ab. Das Destillat ist eine neutrale farblose klare Flüssigkeit von angenehmem eigenthümlich ätherischen Geruche und Geschmack. Das spec. Gewicht ist = 0,820 bei $17^1/_2$ ° C. Mit etwas reinem Aetzkali digerirt, dann mit Wasser verdünnt und verdunsten gelassen, giebt es einen Rückstand, welcher nach der Uebersättigung mit Salpetersäure durch Silberlösung reichlich gefällt wird.

Das **Chloräthyl** oder **Aethylchlorür** = C^4H^5, Cl, gewöhnlich auch **leichter Salzäther** genannt, welches, wie oben erwähnt, einen wesentlichen Gemengtheil des versüssten Salzgeistes ausmacht und als Material zur Darstellung der Aran'schen anästhesirenden Flüssigkeit dient, wird bereitet, indem man abgekühlten stärksten Weingeist (absoluten Alkohol des Handels) mit Chlorwasserstoffgas, welches man zunächst behufs vollständiger Austrocknung durch englische Schwefelsäure strömen lässt, sättigt, die Mischung durch 24 Stunden bei Seite stellt, dann in einem Kolben erwärmt, welcher durch Gasleitungsröhren mit drei Flaschen verbunden ist, wovon die erstere grössere Wasser von 25—30° C. Temperatur enthält, die zweite conc. Schwefelsäure, die dritte endlich mit einer Mischung aus Schnee und Kochsalz umgeben ist. In dieser letzteren Flasche sammelt sich das Chloräthyl, während in der ersteren die Salzsäure und der Weingeist condensirt werden, in der zweiten aber das Wasser zurückgehalten wird. **Chloräthyl.**

Das Chloräthyl ist eine farblose, höchst bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem ätherartigen Geruche, welche schon bei + 12° siedet, sich daher auch zur Sommerszeit nur in zugeschmolzenen Röhren aus starkem Glase aufbewahren lässt. Mit halb- oder gleichviel stärksten Weingeistes vermischt und in Gläsern mit gut eingeschmirgelten Stöpseln aufbewahrt, erleidet es jedoch keine erhebliche Verminderung. Es ist daher auch diese Form der Aufbewahrung behufs anderweitiger Verwendung des Chloräthyls, wie z. B. zur Darstellung des Aran'schen Aethers, die zweckmässigste. Zu diesem Zwecke wird das oben erwähnte dritte Gefäss von vornherein bis zu $^1/_4$ oder $^1/_3$ mit stärkstem Weingeist angefüllt. — Beim Hindurchströmen durch eine wässerige Kalilösung, selbst erwärmte, wird das Aethylchlorür nicht zersetzt; wird es aber in einem wohlverschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Kalilösung längere Zeit digerirt, so zerfällt es in Chlorkalium und Weinäther. Lässt man Chloräthylgas über in einer Glasröhre gelinde erhitzten Natronkalk streichen, so entstehen Chlornatrium, Wasser und ölbildendes Gas, welches letztere sich auf diesem Wege leicht und von grosser Reinheit gewinnen lässt.

Gechlortes Chloräthyl. Lässt man Chloräthylgas gleichzeitig mit Chlorgas in einem Ballon zusan treten, so findet bei Ausschluss des directen Sonnenlichtes zwischen beiden Wechselwirkung statt; diese tritt aber ein, sobald das Gemenge den Sonnen len ausgesetzt wird, und dauert dann auch im Schatten fort. Man erhält, das Chloräthylgas immer im Ueberschuss vorhanden ist, neben Chlorwass eine Verbindung, deren Zusammensetzung der empirischen Formel C^4H^4Cl spricht, für welche aber Regnault, der Entdecker derselben, die rationelle mel $C^4{}^{H^3}_{Cl}Cl$ aufstellt, d. h. Chloräthyl, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Chlor substituirt ist, und demgemäss einfach-gechlortes Chloräthyl Von Anderen ist es Chloräthylchlorür, Aldehydchlorid und Chlor hyd (nicht mit dem sauerstoffhaltigen oder gechlorten Chloraldehyd zu ver seln) genannt worden. Unabhängig von der dauernden Einwirkung des So lichtes wird dieser Körper auch gebildet, wenn man Chloräthylgas in eine erwärmte chlorentwickelnde Mischung einströmen lässt und den Apparat so au dass derselbe beim Beginnen der Operation der Einwirkung der Sonnenst ausgesetzt ist. Ist die Reaction einmal eingeleitet, so schreitet sie dann ohn tere Beihilfe des directen Sonnenlichtes fort. Als chlorentwickelnde Mis nimmt man eine Auflösung von 1 Th. zweifach-chromsaurem Kali in 6 Th. roher Salzsäure, und zur Entwickelung des Chloräthylgases eine conc. Au dieser letzteren in stärkstem Weingeiste. Fig. 98 stellt die Zusammenstellu zur Ausführung der Operation nöthigen Apparate dar. Die Flasche *A* enth

Fig. 98.



weingeistige Lösung des Aethylchlorürs; sie steht in einer Schaale, worin der Austreibung des Aethylchlorürs allmälig nach Bedürfniss warmes Was geben wird, und ist zunächst mit der Flasche *B* verbunden, welche zu Wasser gefüllt ist, das zur Condensation des gleichzeitig mit dem Chloräth dampften Weingeistes bestimmt ist. Die Flasche *C* enthält die chlorentwic Mischung, der geräumige Ballon *D* enthält eine 1 Zoll hohe Wasserschic dient zur Aufnahme des gechlorten Chloräthyls, welches theils aus *C* überde theils auch unmittelbar sich darin erzeugt. Das Gefäss *E* enthält eine sc Kali- oder Natronlauge, um das Chlor und die producirte Chlorwasserst *F* endlich stärksten Weingeist, um das entweichende Chloräthylgas aufzu und wird auch zu diesem Behufe gut abgekühlt. Sämmtliche Verbindungs bestehen aus je zwei Theilen, welche durch Kautschuckröhren miteinand bunden sind, sich daher leicht zusammensetzen und schnell auseinander lassen, so dass die Anwendung von Sicherheitsröhren überflüssig ist. Da destillirte gechlorte Aethylchlorür wird mittelst eines Scheidetrichters vo

Baldriansäurehydrat: $HO,(C^8H^9,C^2O^2)O$, d. h. Butyl-Carboxylsäure oder Valoxylsäure, **Organische Säuren: $C^nH^nO^4$**

u. s. w.

Diese letztere Anschauungsweise ist besonders geeignet, sowohl die im Vorhergehenden erwähnten allgemeinen Entstehungsweisen, als auch gewisse allgemeine Zersetzungsvorgänge der in Rede stehenden Säuren fasslich zu erklären, so

α. das Auftreten von Methyl bei Einwirkung von Baryumhyperoxyd auf Essigsäureanhydrid, nämlich: **Deren verschiedene Zersetzungsweisen**

$2(C^2H^3,C^2O^2)O] + BaO^2 = 2CO^2 + BaO,(C^2H^3,C^2O^2)O + C^2H^3$ (Schützenberger);

β. das Auftreten der Hydrüre der Aetherradicale durch Erhitzen der betreffenden Säurehydrate mit Aetzkalk, oder ihrer Alkalisalze mit Alkalihydraten, z. B.

$HO,(C^2H^3,C^2O^2)O + 2CaO = 2CaOCO^2 + C^2H^3,H$ (Methylhydrür),

$KO,(C^2H^3,C^2O^2)O + KOHO = 2KOCO^2 + C^2H^3,H$;

γ. die Ueberführung in die gleichnamigen Aldehyde durch trockene Destillation eines innigen Gemenges aus gleichen Aequivalenten des Kalksalzes der betreffenden Säure und des Kalksalzes der Ameisensäure (Wasserstoff-Carboxylsäure), z. B.

$CaO(C^2H^3,C^2O^2)O + CaO(H,C^2O^2)O = 2CaOCO^2 + (C^2H^3,C^2O^2)H$ (Acetaldehyd oder Acetoxylhydrür);

δ. die Ueberführung in sogenannte Ketone bei der trockenen Destillation der Kalk-, Baryt- oder Bleioxydsalze der betreffenden Säure, z. B.

$2BaO(C^2H^3,C^2O^2)O] = 2BaOCO^2 + (C^2H^3,C^2O^2)C^2H^3$ (Aceton oder Acetoxylmethylür),

oder durch Wechselwirkung zwischen den Chloriden und den Zinkverbindungen der Aetherradicale, z. B.

$C^4H^3O^2,Cl + C^2H^3,Zn = ZnCl + C^4H^3O^2,C^2H^3$ (Freund);

ε. die Ueberführung in Alkarsine oder Kakodyloxyde durch trockene Destillation eines Gemenges aus 2 Aequivalenten des Kalisalzes der betreffenden Säure und 1 Aequivalent arseniger Säure, z. B. **und Umwandelungen.**

$2KO(C^2H^3,C^2O^2)O] + AsO^3 = 2KOCO^2 + 2CO^2 + [(C^2H^3)^2As]O$ (Alkarsin oder Kakodyloxyd im engern Sinne).

Es sind somit die Alkarsine im Allgemeinen basische Oxyde von zunächst aus 2 Molecülen Aetherradicalen und 1 Molecül Arsen bestehenden Radicalen zweiter Ordnung, das Alkarsin im engern Sinne also

Me^2As,O, d. h. Arsendimethyloxyd oder Methyl-Kakodyloxyd, welchem entspricht

Ae^2As,O, d. h. Arsendiäthyloxyd oder Aethyl-Kakodyloxyd, u. s. w.

Diese Radicale selbst sind isolirbar und gehen, wie mit Sauerstoff, noch mit den übrigen Oxygenoiden, Thioniden und Chloroiden binäre Verbindungen in verschiedenen Graden der Sättigung ein. So giebt es z. B. ausser dem Kakodyloxyd Me^2As,O oder KdO) noch eine Kakodylsäure (Me^2As,O^3 oder KdO^3) u. s. w.

Mit dieser supponirten chemischen Constitution der in Rede stehenden Säuren steht nicht minder in Uebereinstimmung, dass deren ausserhalb des gepaarten sauerstoffhaltigen Radicals stehender Sauerstoff durch andere Oxygenoide, so durch Chlor, Brom, Schwefel u. s. w. substituirt werden kann, z. B.

$$HO(C^2H^3,C^2O^2)O + PCl^5 = HCl + P{}^{O^2}_{Cl^3} + (C^2H^3,C^2O^2)Cl \text{ (Acetoxylchlorid)}$$

oder

$$NaO(C^2H^3,C^2O^2)O + PCl^5 = NaCl + P{}^{O^2}_{Cl^3} + (C^2H^3,C^2O^2)Cl \text{ (Acetoxylchlorid).}$$

Diese beiden Producte der Reaction, das Phosphoroxychlorid und das Acet-

oxylchlorid, sind in Folge ihres sehr verschiedenen Siedepunktes (110° beim er
ren, 55° beim zweiten) durch fractionirte Destillation leicht von einander
trennen.

Säure-Anhydride.

Werden die in der angegebenen Weise gewonnenen Chloride mit dem wass
leeren Alkalisalze der betreffenden Säure destillirt, so setzen sich dieselben
Chlormetall und Säureanhydrid um, z. B.

$C^4H^3O^2, Cl + NaO(C^4H^3O^2, O) = NaCl + 2(C^4H^3O^2, O)$ d. h. Essigsäureanhyd

Diese Anhydride oder wasserleere Säuren sind ölige, mit Wasser nicht mi
bare Flüssigkeiten, welche jedoch damit längere Zeit in Berührung gelassen
mälig in Säurehydrat übergehen, sehr schnell besonders beim Erwärmen.

Organische Säuren: $C^nH^{n-2}O^4$.

b. die homologe Reihe der Säuren, deren elementare Zusamm
setzung der allgemeinen empirischen Formel $C^nH^{n-2}O^4$ oder im hyd
tischen Zustande $HO, C^nH^{n-3}O^3$ entspricht. Das niederste Glied ist
Acrylsäure $= C^6H^4O^4$ oder $HO, C^6H^3O^3$, das bekannteste die Oelsä
$= C^{36}H^{34}O^4$ oder $HO, C^{36}H^{33}O^3$, daher auch die Bezeichnungen: Säu
der Acrylsäurereihe und Säuren der Oelsäurereihe.

Es sind einbasische, bei gewöhnlicher Temperatur mehrentheils f
sige, in niederer Temperatur wohl auch krystallisirbare Säuren.
niedern Glieder sind verflüchtigbar, in Wasser löslich, die höhern Glie
lassen sich unzersetzt nicht destilliren, sind in Wasser nicht lösl
sämmtlich aber in starkem Weingeist und Aether löslich. Sie treten
häufig unter den sauren Producten der Verseifung nicht trocknender
auf, so Crotonsäure $= C^8H^6O^4$, eins der sauren Verseifungsproducte
Crotonöls, die Angelicasäure, $= C^{10}H^8O^4$, in dem ätherischen Angeli
enthalten, aber auch Product der Verseifung des Peucedanins (eine
Peucedanum officinale enthaltene fettige Substanz), die Oel- oder Oleinsä
die Erucasäure, $= C^{44}H^{42}O^4$, eins der sauren Verseifungsproducte
fetten Senföls u. s. w.

Deren chemische Constitution.

Alle diese Säuren verhalten sich in Betreff ihrer näheren chemischen Co
tution wie acetylirte Säuren der Formylsäurereihe, d. h. als Säuren der letz
Gruppe, in deren Radical 1 Molecül Wasserstoff (= H) durch ein Molecül A
(C^4H^3) oder Methyl-Carbonyl (C^2H^3, C^2) substituirt ist, und in der That zerf
dieselben bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalihydrat unter Freiwerden von Wa
stoff in Essigsäure und eine Säure der Formylsäurereihe, nämlich: $C^nH^n -$
$+ 2KOHO = 2H + KO, C^4H^3O^3 + KO, C^nH^{n-1}O^3$. So liefert Acrylsä
Essigsäure und Ameisensäure, ist also aufzufassen als acetylirte Ameisensäur
$HO, C^2(C^4H^3)O^3$, Crotonsäure: Essigsäure und Essigsäure, ist also acetylirte E
säure $= HO, C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^4H^3}O^3$, Angelicasäure: Essigsäure und Propionsäure, ist
acetylirte Propionsäure $= HO, C^6\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{C^4H^3}O^3$, Oelsäure: Essigsäure und Palm
säure, ist also acetylirte Palmitinsäure $= HO, C^{32}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{30}}{C^4H^3}O^3$ u. s. w.

Auch ist in der That in manchen Fällen die synthetische Darstellung d
Säuren aus ihren Componenten gelungen, so entsteht z. B. Angelicasäure,
gleiche Aequivalente von Propionsäurealdehyd $= C^6H^6O^2$ und Acetoxylchlori
$C^4H^3O^2, Cl$ in zugeschmolzenem Glasrohre über 100° längere Zeit erhitzt we
Unter Austritt von HCl entsteht acetylirte Propionsäure $= HO, C^6\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{C^4H^3}O^3$.

Die Acrylsäure, das niederste Glied in dieser Säurereihe, entsteht übri
aus dem Allylalkohol $= C^6H^6O^2$ ganz in ähnlicher Weise wie die Essigsäure
dem Weinalkohol, d. h. durch Einwirkung von 4 O, wodurch die Bildung von
und 1 Aequivalent Säurehydrat veranlasst wird. Es kann demnach der All

gehenden aus den einsäurigen Alkoholen entstehend, z. B. Propylenglycol $= C^6H^8O^4 + 4O$ giebt 2HO und $HO, C^6H^5O^5$ (Propylenglycol- oder Milchsäure). Sie sind identisch mit den Säuren, welche auch als Milchsäuren, Oxysäuren und aldehydirte Ameisensäuren bezeichnet werden.

Eintheilung der organischen Säuren.

Es sind theils syrupige, theils krystallisirbare, unzersetzt nicht vollständig verflüchtigbare einbasische Säuren, mehrentheils in Wasser, Weingeist und Aether löslich;

i. fette Säuren, d. h. die sauren Producte der Verseifung der verseifbaren Fette, sofern sie mehrentheils ebenfalls eine fettige Beschaffenheit darbieten. Man unterscheidet zunächst zwei Hauptgruppen solcher Säuren, nämlich fette Säuren der Ameisensäurereihe (deren allgemeine Formel $= C^nH^nO^4$) und fette Säuren der Acrylsäurereihe (allgemeine Formel $= C^nH^{n-2}O^4$) (vgl. unter D. a. und b.);

k. Brenz- oder pyrogene Säuren, d. h. die eigenthümlichen sauren Producte der trockenen Destillation nicht flüchtiger organischer Säuren, aus letztern unter Austritt von Wasser (Brenzäpfelsäure, αBrenzcitronsäure) oder von Kohlensäure (Brenzgallussäure, Brenzmeconsäure) oder von beiden zugleich (Brenzweinsäure, Brenzschleimsäure) entstehend.

D. nach Homologieen, d. h. nach Gruppen, deren Glieder bei unverändert bleibendem Gehalt an Sauerstoff-Aequivalenten durch einen Mehr- oder Mindergehalt von je C^2 und H^2 oder einem Vielfachen davon sich unterscheiden, ausserdem aber ein gleiches allgemeines chemisches Verhalten zeigen. So z. B.

Organische Säuren: $C^nH^nO^4$

a. die homologe Reihe der Säuren, deren elementare Zusammensetzung im hydratischen Zustande der allgemeinen rohen oder empirischen Formel $C^nH^nO^4$ oder $HO, C^nH^{n-1}O^3$ entspricht, und deren niederstes Glied die Ameisen- oder Formylsäure $= C^2H^2O^4$ oder $= HO, C^2HO^3$ ist, daher auch die Bezeichnung Säuren der Ameisen- oder Formylsäurereihe. Das bekannte höchste Glied ist die Melissinsäure $= C^{60}H^{60}O^4$ oder $HO, C^{60}H^{59}O^3$.

Es sind einbasische verflüchtigbare Säuren von, bei den niedern Gliedern, um je 19—20° steigendem Siedepunkt; die niederen Glieder sind flüssig, die höheren starr, in der Wärme aber schmelzbar; die niederen Glieder sind mit Wasser mehr oder weniger mischbar, in Weingeist und Aether löslich, die höheren sind in Wasser nicht löslich, löslich in Weingeist, noch mehr in Aether, fettig im Anfühlen. Sie sind identisch mit den oben als fette Säuren der Formylreihe und als Alkoholsäuren der Methylalkoholreihe bezeichneten Säuren, und treten, wie schon erwähnt, beim Verseifungsprocesse als Educte, bei der Oxydation der Alkohole und der entsprechenden Aldehyde als Producte auf. — Durch nascirenden Wasserstoff können sie in die ursprünglichen Alkohole und Aldehyde zurückgeführt werden.

Anderweitige theoretisch interessante allgemeine Erzeugungsweisen dieser Säuren sind noch folgende:

α. Einwirkung von Kohlensäuregas auf die Verbindungen von Aetherradicalen mit Natrium, z. B.

$$2CO^2 + Na, C^4H^5 = NaO, C^6H^5O^3 \text{ (propionsaures Natron)};$$

β. Ueberführung der Hydrüre der Aetherradicale zunächst in Oxychlorüre und hierauf Zersetzung dieser letzteren durch Wasser, z. B.

Organische Säuren: $C^n H^n O^4$

Methylhydrür. Chlorkohlensäure. Acetoxylchlorid.

$$1)\ C^2H^3,H + 2C{}^{O}_{Cl} = HCl + C^4H^3O^2,Cl.$$

$$2)\ C^4H^3O^2,Cl + 2HO = HCl + HO,C^4H^3O^3\ \text{(Essigsäur}$$

γ. Einwirkung von Kalilauge auf die Cyanverbindungen der Aethern z. B.

$$C^2H^3,C^2N + KOHO + 2HO = NH^3 + KO,C^4H^3O^3;$$

Verschiedene Ansichten in Betreff deren chemischer Constitution.

Rücksichtlich der chemischen Constitution oder der rationellen Forme Säuren sind im Laufe der Zeit sehr verschiedene Ansichten aufgestellt Zur Zeit Lavoisier's betrachtete man die organischen Körper als unmi ternäre oder quaternäre Verbindungen erster Ordnung, deren specielle V denheit in Bezug auf Neutralität, Sauerheit, Auflöslichkeit und Nichtauflös in Wasser wesentlich durch das verschiedene relative Gewichtsverhältni Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts bedingt werde. Seien diese beiden tarstoffe darin in dem Verhältnisse wie im Wasser enthalten, so sei der neutral und in Wasser löslich (z. B. die Zuckerarten); walte dagegen der stoff vor, so sei der Körper zwar neutral, aber in Wasser unlöslich (z Fette, die Harze); vorwaltender Sauerstoff dagegen bedinge Löslichkeit in und Sauerheit (z. B. die Fruchtsäuren). In jener Zeit, da die quantitative tare Zusammensetzung nur einer sehr bezchränkten Anzahl organischer P mit Sicherheit bekannt war, konnte diese Ansicht im Allgemeinen wohl treffend gelten, später aber nicht mehr. In der Essigsäure, Chinasäure z. Wasserstoff und Sauerstoff genau in demselben Verhältniss wie im Zuc halten. In den aromatischen und den höheren fetten Säuren ist Wasse weit grösserem Verhältnisse, als zur Bildung von Wasser mit dem vorh Sauerstoff erforderlich, enthalten. — Berzelius betrachtete die org Säuren als ähnlich wie die anorganischen constituirt, d. h. als aus Sa einerseits und einem Radical anderseits bestehend, welches letztere abe wie bei den anorganischen Säuren, einfach, sondern selbst wieder zusan setzt sei, und zwar mehrentheils aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Die zelnen organischen Radicalen gab er nun besondere von dem Namen de oder anderen Verhältnissen abgeleitete Eigennamen, und zwar mit de silbe yl, wenn die Elementarbestandtheile dieses supponirten Radicals Kol und Wasserstoff, an, wenn dieselben Kohlenstoff und Stickstoff, und en sie Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff waren. Daher die Bezeicl Acetylsäure, Tartrylsäure, Cyansäure, Lithensäure (Blasensteinsäure). Di Entdeckung der Hippursäure (Liebig 1829), der Mandelsäure (Winkle und der Oxaminsäure (Balard 1842) und zunächst durch die nähere Erk der verschiedenen Entstehungs- und Zersetzungsweisen dieser und ähnlich ren wurde nachträglich die Nichtdurchführbarkeit auch dieser Anschauun nachgewiesen und ausserdem das Vorhandensein von organischen Säuren stellt, deren Sauerstoff zum Theil auch dem Radical angehören kann, sei unmittelbar oder im Zustande eines sauerstoffhaltigen Paarlings oder auch den Formen zugleich. Als die einfachste organische Säure der erst kann die Oxalsäure aufgefasst, und an dieselbe der grössere Theil der be organischen Säuren angereiht werden. Die Oxalsäure ist Carboxylsäu das saure Oxyd eines aus je 2 Molecülen Kohlenstoff und Sauerstoff beste Radicals (Carboxyl oder Oxaloxyl) = C^2O^2,O, welches bei den hier i stehenden Säuren mit Wasserstoff oder einem letztern vertretenden Aethe gepaart ist, und wir erhalten somit als rationelle Formel für

Ameisensäurehydrat: $HO,(H,C^2O^2)O$, d. h. Wasserstoff-Carboxylsäure oder oxylsäure,

Essigsäurehydrat: $HO,(C^2H^3,C^2O^2)O$, d. h. Methyl-Carboxylsäure oder A säure,

Propionsäurehydrat: $HO,(C^4H^5,C^2O^2)O$, d. h. Aethyl-Carboxylsäure oder oxylsäure,

Buttersäurehydrat: $HO,(C^6H^7,C^2O^2)O$, d. h. Propyl-Carboxylsäure oder I säure,

fertig gebildet sich nur im **Thierkörper** vorfinden, so die Harnsäuren, die Gallensäuren. Sie sind stickstoff**haltig**;

Eintheilung der organischen Säuren.

c. organische Säuren, welche **als** Producte sowohl der pflanzlichen als auch der thierischen **Lebensthätigkeit** auftreten, z. B. viele sogenannte fette Säuren.

B. je nach dem Verhalten in der Wärme:

a. in der Wärme destillirbar oder sublimirbar: flüchtige organische Säuren (z. B. Essigsäure, Benzoësäure und deren Homologe);

b. in der Wärme nicht unverändert verdampfbar: nicht flüchtige organische Säuren (z. B. die Fruchtsäuren);

c. in der Wärme theilweise unverändert verdampfbar, dabei aber zum grossen Theile zersetzt werdend (z. B. die Milchsäuren).

C. je nach der Gleichartigkeit des Vorkommens, der Entstehung und gewissen anderen Verhältnissen. So bezeichnet man gewisse Säuren als

a. **Fruchtsäuren**, wegen des gemeinsamen Vorkommens in sauren Früchten (Aepfelsäure, Traubensäure, Weinsäure, Citronsäure). Es sind starre, krystallisirbare, nicht flüchtige, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösliche, mehrbasische starke Säuren von noch nicht genau ermittelter näherer chemischer Constitution;

b. **Flechtensäuren**, wegen des Vorkommens in Flechten (*Rocella, Parmelia, Lecanora, Cetraria, Usnea, Evernia*), so die Chrysophansäure, Orsellinsäure, Erythrinsäure, Evernsäure, Usninsäure, Vulpinsäure. Es sind krystallisirbare, nicht flüchtige, in Wasser wenig, mehr in Weingeist und Aether lösliche, schwache einbasische Säuren von sehr complexer chemischer Constitution, daher leicht veränderlich. Mit Ammoniak in Berührung nehmen sie leicht Sauerstoff aus der Luft auf und gehen in Flechtenfarbstoffe (Orseille, Lackmus, Persio u. s. w.) über. Man gewinnt diese Säuren im Allgemeinen durch Auskochen der betreffenden Flechten mit dünner Kalkmilch und Fällen der filtrirten Abkochung mit Salzsäure;

c. **Gerbsäuren**, wegen des Vorkommens in den pflanzlichen Gerbematerialien, deren in dieser Beziehung wirksame Principe sie darstellen. Es sind starre, nichtflüchtige, im Wasser und Weingeist, nicht in reinem Aether lösliche, schwache mehrbasische Säuren von ziemlich complexer näherer chemischer Constitution, daher leicht veränderlich. Die wässerige Lösung fällt Leimlösung, verwandelt die thieriche Haut in Leder, fällt Eisenoxydlösung blau oder grün. Es gehören dahin die Galläpfelgerbsäure, Eichengerbsäure, Chinagerbsäure, Kinogerbsäure, Catechugerbsäure, Moringerbsäure (*Morus tinctoria*);

d. **Harzsäuren** oder saure Harze, wohin besonders die natürlichen Oxydationsproducte der Camphène (die Pinin- und Sylvinsäure, die Copaivasäure, ferner die Harzsäuren des Guajaks gehören. Sie sind fest, krystallisirbar, schmelzen in der Wärme, lassen sich aber unzersetzt nicht verflüchtigen, sind in Wasser unlöslich, löslich in Weingeist, geben mit Alkalien im Wasser lösliche Verbindungen, sogenannte Harzseifen, welche durch Kochsalz nicht ausgefällt werden, mehrentheils aber durch überschüssiges Alkali (Ausnahme die Guajakharzseife);

Eintheilung der organischen Säuren.

e. **Gallensäuren**, d. h. die mit sauren Eigenschaften be mengtheile der thierischen Galle. Es sind nichtflüchtige, feste, auch krystallisirbare Säuren von sehr complexer chemischer C daher auch leicht veränderlich und zersetzbar. In pharmaceu ziehung sind besonders die beiden Säuren der Ochsengalle, und Taurochlolalsäure, von Interesse (vgl. § 168);

f. **aromatische Säuren**: es sind Gemengtheile oder sa tionsproducte aromatischer ätherischer Oele und Balsame, z. B

Benzoësäure, Oxydationsproduct des ätherischen Mande öls, Gemengtheil des Perubalsams u. a.;

Toluylsäure, Oxydationsproduct des sauerstofffreien C des Römischen Kümmelöls oder Cymens;

Cuminsäure, Oxydationsproduct des sauerstoffhaltigen C des Römischen Kümmelöls oder Cuminols;

Zimmtsäure, Oxydationsproduct des Zimmtöls, Gemength balsams, flüssigen Storax u. a.;

Salicylsäure, Oxydationsproduct des ätherischen Oels *Ulmaria* und Gemengtheil des ätherischen Gaultheriaöls;

Anissäure, Oxydationsproduct des ätherischen Anis-, B Badianöls;

Nelkensäure, Gemengtheil des ätherischen Nelkenöls.

Es sind krystallisirbare (mit Ausnahme der flüssigen N flüchtige, in Wasser wenig, in Weingeist und Aether reichlich basische Säuren, welche (ebenfalls wieder mit Ausnahme der besonders durch die Eigenschaft charakterisirt sind, im thier nismus in substituirte stickstoffhaltige Säuren übergeführt zu durch entstanden, dass aus dem Radical 1 Aeq. Wasserstoff a für 1 Aeq. Amidacetoxyl ($= C^4{H^2 \atop NH^2}O^2$) eintritt, wodurch a zoësäure Benzursäure oder Hippursäure (vgl. § 160) entsteht stituirten stickstoffhaltigen Säuren zerfallen in Berührung m Stoffen oder beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure unter von 2HO in die ursprüngliche stickstofffreie Säure und G Amidoessigsäure ($= HO, C^4{H^2 \atop NH^2}O^3$);

g. **Alkoholsäuren**, saure Oxydationsproducte der ei kohole, aus denen sie unter Austritt von 2H in der Form und Eintritt von 2O entstehen, z. B. Weinalkohol = C^4H giebt $2HO + HO, C^4H^3O^3$ (Weinalkohol- oder Essigsäurehy

Die in solcher Weise aus den Alkoholen der Methylalko stehenden Alkoholsäuren sind identisch mit den fetten Säure sensäurereihe; die Alkoholsäuren der Benzylalkoholreihe geh genannten aromatischen Säuren an. Es sind einbasische, kry verflüchtigbare, mit Wasser nicht immer mischbare, in Weing ther mehrentheils lösliche Säuren (vgl. S. 269 und 273);

h. **Glycolsäuren**, d. h. saure Oxydationsproducte der G zweisäurigen Alkohole, und aus diesen in ähnlicher Weise wie

eine weingeistige Kalilösung aber in Chlorkalium und die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung C^4H^3Cl oder $C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{Cl}$ (gechlortes Aethylen) zerlegt. Man hat in neuerer Zeit das Chloräthylen als anästhesirendes Mittel anzuwenden versucht, doch darf es in dieser Beziehung nicht mit dem damit isomeren einfach-gechlorten Chloräthyl $= C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{Cl}Cl$, einem wesentlichen Gemengtheile des Aranschen Aethers (vgl. S. 259), verwechselt werden. Dieses besitzt ein spec. Gew. = 1,174, siedet bei + 64° C. und wird durch eine weingeistige Kalilösung nicht verändert. Durch Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlichte kann das Chloräthylen allmälig in die gechlorten Verbindungen

$$C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{Cl}Cl^2,\quad C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Cl^2}Cl^2,\quad C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl^3}Cl^2$$

und endlich in $C^4Cl^4Cl^2$ oder Anderthalb-Chlorkohlenstoff $= C^2Cl^3$ (vgl. S. 179) übergeführt werden. Das letztere Product allein ist mit dem in gleicher Weise als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl erhaltenen identisch, die Zwischenproducte dagegen sind, was ihre speciellen Eigenschaften und sicher auch was die chemische Constitution anlangt, von jenen Zwischenproducten verschieden.

Sumpf- oder Grubengas.

Wird Aethylengas durch ein mit Porcellanscherben gefülltes und bis zum Rothglühen erhitztes Porcellanrohr strömen gelassen, so verwandelt es sich unter Abscheidung der Hälfte seines Kohlenstoffs in leichtes Kohlenwasserstoffgas oder halbgekohltes Wasserstoffgas $= C^2H^4$, dieselbe wenig leuchtende Gasart, welche wegen ihrer Entstehung in Sümpfen und Morästen als Folge der Verwesung organischer Körper auch Sumpfgas, und wegen ihres Vorkommens in den Klüften der Steinkohlenflötze Grubengas genannt wird, sich aber auch auf Grund gewisser chemischer Verhältnisse, die sie darbietet, als Methylwasserstoff oder Methylhydrür $= H, C^2H^3$ betrachten lässt. Das halbgekohlte Wasserstoffgas ist zu 60—80 % im Leuchtgas enthalten, und kann ziemlich rein und in reichlicher Menge gewonnen werden durch Erhitzen eines Gemenges aus 2 Th. krystallisirtem essigsauren Natron, 2 Th. Natronhydrat und 3 Th. Aetzkalk und Auffangen des sich hierbei entwickelnden Gases unter Wasser. Es entstehen dabei aus 1 Aeq. Essigsäure $C^4H^3O^3$ unter Theilnahme von 1 Aeq. Wasser 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Sumpfgas oder Methylhydrür, nämlich: $NaOC^4H^3O^3 + NaOHO = 2NaOCO^2 + C^2H^4$ oder H, C^2H^3. Sehr rein wird dieselbe Verbindung auch erhalten durch Zersetzung von Zinkmethyl durch Wasser, nämlich: $Zn, C^2H^3 + 2HO = ZnOHO + H, C^2H^3$ (Frankland). Das Sumpfgas ist geruch-, farb- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Metalllösungen, weder durch alkalische noch saure Flüssigkeiten absorbirbar, auch in Wasser nur sehr wenig löslich, nicht positiv giftig, von einem spec. Gew. = 0,559, entzündlich und verbrennt mit schwachleuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure unter Aufnahme seines doppelten Volums Sauerstoffgases; in sehr hoher Temperatur, z. B. beim Hindurchleiten durch rothglühende Röhren, wird es in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt, dessen Volum doppelt so gross ist, als das des ursprünglichen Gases. Trockenes Chlorgas ist im Dunkeln ohne Wirkung auf trockenes Sumpfgas, im Lichte jedoch und bei Anwesenheit von Feuchtigkeit wird es zersetzt, und zwar bei günstigen Verhältnissen (directes Sonnenlicht) unter Explosion. Wird das Chlorgas vorher mit einem indifferenten Gas (z. B. Kohlensäuregas) verdünnt und im Uebermaass angewandt, so wird das Grubengas dadurch zunächst in Chloroform (zweifach-gechlortes Chlormethyl) und endlich in Kohlenstoffbichlorid (dreifach-gechlortes Chlormethyl) übergeführt, und es entspricht somit die Endreaction der Gleichung

Dessen Entstehung und Umwandelung.

$$C^2H^4 + 8Cl = 4HCl + C^2Cl^4 \text{ oder } C^2Cl^3, Cl.$$

Umgekehrt kann sowohl Chloroform als auch Kohlenstoffbichlorid durch nascirenden Wasserstoff in Sumpfgas zurückgeführt werden (Melsens). Ein Gemenge aus gleichen Volumen Grubengas und Chlorgas dem zurückgeworfenen Licht ausgesetzt, liefert Chlormethylgas, und dieses durch anhaltendes Erwärmen mit einer alkoh. Lösung von Kalihydrat Chlorkalium und Methylalkohol (Berthelot).

2. Amylen. Das Alkoholén des Amylalkohols oder das Amylen ist in neuerer Zeit als anästhesirendes (das Gefühlsvermögen abstumpfendes) Mittel empfoh-

len und in Anwendung genommen worden. Es wird zu diesem Zwecke fo
Amylen. maassen dargestellt: Man wägt in einem Destillirkolben mit flachem Bode
wichtsth. gereinigten Amylalkohol, fügt dazu ein gleiches Gewicht Chlorz
fördert durch gelindes Erwärmen und Schütteln die Auflösung und unterwi
die syrupsdicke Flüssigkeit der Destillation aus dem Sandbade, indem
Kolben mittelst eines durchbohrten Pfropfens und eines im rechten Wink
genen, mindestens 2 Fuss langen Glasrohrs mit einem Mitscherlich'sch
apparat in Verbindung setzt. Ein grosser Theil des Amylalkohols wird h
Wasser, welches in das Chlorzink geht, und in Amylen zerlegt, welches üb
lirt, während der unverändert verflüchtigte Amylalkohol in Folge seines
heren Siedpunktes sich schon in dem aufsteigenden Rohre verdichtet und
fliesst. Das Destillat wird aus dem Wasserbade bei einer + 60° C. nic
steigenden Temperatur rectificirt und das Rectificat abermals in gleiche
aber bei einer + 40° C. nicht übersteigenden Temperatur, rectificirt. D
stände bei beiden Rectificationen bestehen zum Theil aus unverändertem Am
und einer oder mehreren Modificationen des Amylens (Paramylen und Me
welche Producte der Einwirkung der Wärme auf das Amylen sind und w
zunächst durch einen bedeutend höheren Siedpunkt von letzterem sich un
den. Die Ausbeute an ächtem Amylen ist verhältnissmässig nicht bedeut

Das reine Amylen ist ein klares, farbloses, sehr dünnflüssiges, mit
nicht mischbares Liquidum, von eigenthümlichem, nicht angenehmen Geru
sitzt ein spec. Gew. = 0,665 bei + 12° C., siedet zwischen 37 und 39° C
sehr leicht entzündlich. Das im Handel vorkommende Amylen hat meh
einen viel höheren Siedpunkt, in Folge eines erheblichen Gehalts an Pa
auch färbt sich rectificirte Schwefelsäure damit gewöhnlich mehr oder
gelblichroth in Folge eines Gehaltes an Amylalkohol.

8. Die organischen Säuren.

Organische Säuren. § 145. In Pflanzen und Thieren kommen als Erzeugnisse d
nischen Lebensthätigkeit Körper vor, welche durch die Reactionen,
sie auf Geschmacksorgane und Pflanzenfarben ausüben, ganz b
aber durch ihr chemisches Verhalten zu den Basen, deren Basi
neutralisiren und mit welchen sie in bestimmten Verhältnissen zu
sich vereinigen, den Mineral- oder anorganischen Säuren sich a
Man nennt diese Körper bezüglich eben dieses Ursprungs und che
Verhaltens **organische Säuren**. Ihre Anzahl ist sehr gross u
dauernd werden deren neue aufgefunden, aber verhältnissmässig nu
sind Gegenstände der pharmaceutischen Praxis. Sehr viele von
organische Säuren bezeichneten Säuren werden übrigens im leben
ganismus fertig gebildet nicht angetroffen, sondern treten nur
ducte der mannigfachen Umwandlungen auf, welche organische Sto
dem Einflusse chemischer Agentien (Sauerstoff, Alkalien, Minera
Fermente) oder auch der Wärme erleiden. Aber auch manche
Säuren, welche unter solchen Einflüssen ausserhalb des Organism
stehen, werden im lebenden Organismus hervorgebracht. Von s
schiedenen Eintheilungsprincipien ausgehend unterscheidet man
Deren Eintheilung. dene Gruppen von organischen Säuren. So unterscheidet man z.

A. je nach dem Ursprunge:

a. ausschliesslich vegetabilische Säuren, d. h. Säuren, welch
lich nur in Pflanzenkörpern angetroffen werden, so z. B. die Fruch
Gerbsäuren, Flechtensäuren;

b. ausschliesslich thierische Säuren, d. h. organische Säuren,

kohol auch als acetylirter Methylalkohol $= C^2{H^3 \atop C^4H^3}O^2$ aufgefasst werden. Das Material, dessen man sich übrigens gewöhnlich zur Erzeugung der Acrylsäure (auch Acronsäure) bedient, ist das sogenannte Acrolein (Product der Destillation von Glycerin mit glasiger Phosphorsäure oder auch saurem schwefelsaurem Kali), welches sich zur Acrylsäure verhält, wie Acetaldehyd zur Essigsäure (vgl. S. 210). Es ist somit Allylalkoholaldehyd ($C^6H^6O^2 - 2H = C^6H^4O^2$) oder Acrylsäurealdehyd, in welche Säure es durch Aufnahme von 2O übergeführt wird, nämlich: $C^6H^4O^2 + 2O = HO, C^6H^3O^3$.

Zu keiner der im Vorhergehenden erörterten beiden Reihen von fetten Säuren ($C^nH^nO^4$ und $C^nH^{n-2}O^4$) gehören die Oelsäure der trocknenden Oele (Lein- oder Mohnölsäure) und die Ricinusölsäure. Die erstere hat die Zusammensetzung $C^{32}H^{28}O^4$, giebt mit Baryt und Kalk, nicht aber mit Bleioxyd in Aether lösliche Salze, die zweite, welche das wesentlichste saure Verseifungsproduct des Ricinusöls ist, hat die Zusammensetzung $C^{36}H^{34}O^6$ oder $HO, C^{36}H^{33}O^5$ und liefert mit Kalihydrat erhitzt: sebacylsaures Kali $= 2KO, C^{20}H^{16}O^6$, Capryl- oder Oktylalkohol $= C^{16}H^{18}O^2$ und freien Wasserstoff $= 2H$. **Lein- und Ricinusölsäure.**

c. Die homologe Reihe der Säuren $C^nH^{n-8}O^4$ oder $HO, C^nH^{n-9}O^3$ oder die Säuren der Benzoësäurereihe, weil die Benzoësäure das bekannteste Glied derselben darstellt. Man nennt sie auch Alkoholsäuren der Benzylalkoholreihe, weil sie aus diesen Alkoholen in gleicher Weise entstehen, wie die Alkoholsäuren der Methylalkoholreihe aus diesen letzteren Alkoholen, z. B. **Organische Säuren: $C^nH^{n-8}O^4$**

$$\underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Benzalkohol}} + 4O = 2HO + HO, C^{14}H^5O^3 \text{ (Benzoësäurehydrat) vgl. S. 304.}$$

Auch die übrigen Entstehungs- und Umsetzungsverhältnisse der Säuren der Alkohole der Methylalkoholreihe sind für die Säuren der Alkohole der Benzalkoholreihe gültig, so u. a. die Entstehung aus Cyanäthern und aus Hydrüren, z. B.

$$\underbrace{C^{12}H^5, C^2N}_{\text{Phenylcyanür}} + KOHO + 2HO = NH^3 + \underbrace{KO, C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoësäure}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^7, C^2N}_{\text{Benzylcyanür}} + KOHO + 2HO = NH^3 + \underbrace{KO, C^{16}H^7O^3}_{\text{Toluylsäure}}$$

ferner

$$\text{a. } \underbrace{C^{12}H^5, H}_{\text{Phenylhydrür}} + 2C{O \atop Cl} = HCl + \underbrace{C^{14}H^5{O^2 \atop Cl}}_{\text{Benzoxylchlorid}}$$

$$\text{b. } C^{14}H^5{O^2 \atop Cl} + 2HO = HCl + \underbrace{HO, C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoësäure}}.$$

Es kann daher auf diese Säuren in Betreff der chemischen Constitution auch die gleiche Anschauungsweise übertragen werden, d. h. sie können aufgefasst werden als die sauren Oxyde eines aus einem Aetherradical der Phenylreihe und aus Carboxyl bestehenden gepaarten Radicals, z. B.

Benzoësäure $= C^{14}H^6O^4 = HO(C^{12}H^5, C^2O^2)O$, d. h. Phenylcarboxylsäure oder Benzoxylsäure;

Toluylsäure $= C^{16}H^8O^4 = HO,(C^{14}H^7, C^2O^2)O$, d. h. Benzylcarboxylsäure oder Toloxylsäure;

Xylylsäure $= C^{18}H^{10}O^4 = HO,(C^{16}H^9, C^2O^2)O$, d. h. Tolylcarboxylsäure oder Xyloxylsäure;

Cuminsäure $= C^{20}H^{12}O^4 = HO,(C^{18}H^{11}, C^2O^2)O$, d. h. Xylylcarboxylsäure oder Cumoxylsäure.

Heterotropische Säuren.

Die Zimmtsäure = $HO, C^{18}H^7O^3$ verhält sich analytisch und synthetisc acetylirte Benzoësäure = $HO, C^{14}\frac{H^4}{C^4H^3}, O^3$ und steht also zu letzterer in glei Verhältnisse wie Angelicasäure zur Propionsäure.

Die Gaultheriasäure = $HO, C^{16}H^7O^5$ (im ätherischen Oele von *Gaultheri cumbens* enthalten) ist methylirte Salicylsäure = $HO, C^{14}\frac{H^4}{C^2H^3}, O^5$.

Die Salicylsäure ist phenaldehydirte Ameisensäure = $HO(C^{12}H^4O^2, C^{...}$ der Mandelsäure oder benzaldehydirten Ameisensäure = $HO(C^{14}H^6O^2, C$ entsprechend (vgl. S. 275).

Die Anissäure = $HO, C^{16}H^7O^5$ (also mit der so eben erwähnten Mande isomer) ist möglicher Weise methylirte Oxybenzoësäure = $HO, C^{14}\frac{H^4}{C^2H^3}, O^5$ formaldehydirte Benzoësäure = $HO(C^2H^2O^2, C^{14}H^5O^3)$.

Alle diese Säuren gehören den S. 268 als aromatische Säuren bezeic Säuren an, und es gilt daher in Betreff ihrer allgemeinen Verhältnisse das was a. a. O. gesagt ist.

Organische Säuren: $C^nH^nO^6$.

d. Die homologe Reihe der Säuren, deren Zusammensetzung in dratischen Zustande der allgemeinen Formel $C^nH^nO^6$ oder HO, C^nH^n entspricht. Man bezeichnet diese Säuren auch als organische Säure Glycollsäurereihe oder Milchsäurereihe, weil die Glycollsäure = C^4 oder $HO, C^4H^3O^5$ das niederste, die Milchsäure das bekannteste dieser Säuregruppe ist. Der Name Glycollsäure ist vom Glycocoll (A essigsäure) abgeleitet, weil diese Säure zunächst aus diesem durch wirkung von salpetriger Säure erzeugt wurde, nämlich: $HO, C^4\frac{H^2}{NH^2}($ $NO^3 = 2N + HO + HO, C^4H^3O^5$. In den höhern Gliedern ne Kohlenstoff und Wasserstoff um je 2 Aequiv. zu, das nächste h Glied ist also $HO, C^6H^5O^5$ oder Milchsäure, also genannt, weil si nächst in der sauren Milch wahrgenommen wurde. Die Milchsäure aber ganz in ähnlicher Weise aus der Amido-propionsäure (Alanin) vorgehen, wie die Glycollsäure aus der Amido-essigsäure, d. h. Substitution von NH^2 (Amid) durch HO^2 (Wasserstoffhyperoxyd). auch die Bezeichnung **Oxysäuren**, welche **Kolbe** diesen Säuren be

Diese Säuren sind übrigens auch identisch mit den Säuren, w S. 268 als **Glycolsäuren** bezeichnet wurden, wegen ihrer Entst aus den Glycolen durch einfache Oxydation, in ähnlicher Weise wi Entstehung der Alkoholsäuren aus den Alkoholen, von denen die Gl in der elementaren Zusammensetzung sich ebenfalls nur durch ein von 2O unterscheiden, und gleichwie die letzteren in die ersteren zurückführen lassen, so auch die Glycolsäuren in die entsprech Alkoholsäuren, z. B.

$$\underbrace{HO, C^6H^5O^5}_{\text{Milchsäure.}} + 2HI = 2I + 2HO + \underbrace{HO, C^6H^5O^3}_{\text{Propionsäure.}}$$

Umgekehrt gehen die letzteren in die ersteren über, wenn deren nobromirte oder monochlorirte Abkömmlinge mit Kalihydrat oder feu Silberoxyd behandelt werden, z. B.

$$\underbrace{HO, C^4\substack{H^2\\Br}O^3}_{\text{Mono-Bromessigsäure.}} + KOHO - KBr + \underbrace{HO, C^4H^3O^5}_{\text{Glycollsäure.}} \text{ oder } \underbrace{HO, C^4\substack{H^2\\HO^2}O^3}_{\text{Oxyessigsäure.}}$$

Gleichwie die Alkoholsäuren auch mittelst der Cyanverbindungen der Aetherradicale oder Cyanäthere producirt werden können, ebenso auch die Glycolsäuren mittelst der Monocyanhydrine der Glycole. Z. B. Aethylglycol oder Aethylenoxydhydrat = $C^4H^4O^2 2HO$ und Chlorwasserstoff liefern zunächst 2HO und $C^4H^4\substack{O\\Cl}, HO$, d. h. Glycolmonochlorhydrin, welches in Weingeist gelöst und mit Cyankalium erwärmt sich umsetzt in Chlorkalium und Glycolmonocyanhydrin = $C^4H^4\substack{O\\Cy}, HO$. Wird dieses letztere nun mit Kalilauge behandelt, so geht es über unter Theilnahme von 3HO in Ammoniak und milchsaures Kali, nämlich: $C^4H^4\substack{O\\Cy}, HO + KOHO + 2HO = NH^3 + KO, C^6H^5O^5$.

Endlich lassen sich die Milchsäuren in Rücksicht auf gewisse Bildungs- und Zersetzungsweisen auch als aldehydirte Ameisensäuren bezeichnen und auffassen. So liefern Acetaldehyd, wässerige Blausäure und Chlorwasserstoffsäure in verschlossenen Glasröhren längere Zeit auf 100° erhitzt und dann verdampft als Rückstand Chlorammonium und Milchsäure, welche mittelst Aether von einander geschieden werden können, nämlich: Aldehydirte Säuren.

$$C^4H^4O^2 + H, C^2N + HCl + 4HO = NH^4, Cl + HO, C^6H^5O^5,$$

indem die unter dem Einflusse der Chlorwasserstoffsäure aus der Blausäure erzeugte Ameisensäure im Entstehungsmomente mit dem Acetaldehyd sich vereinigte.

Den den Alkoholsäuren der Methylalkoholreihe entsprechenden Oxysäuren (Milchsäuren, Glycolsäuren) entsprechen auch Oxysäuren, welche zu den Alkoholsäuren der Benzalkoholreihe in ähnlicher Beziehung stehen, so die Oxybenzoësäure, Oxytoluylsäure u. s. w.; auch entstehen diese Säuren unter gleichen Verhältnissen wie jene. So entsteht z. B. die Oxytoluylsäure = $HO, C^{16}H^7O^5$ (gewöhnlich Mandelsäure genannt), wenn Bittermandelöl und Blausäure enthaltendes Bittermandelwasser mit Salzsäure versetzt und die Mischung im Wasserbade verdampft wird. Es bleibt ein Gemenge aus Salmiak und Mandelsäure zurück, aus welchem durch Aether letztere ausgezogen werden kann.

Mit solcher Entstehungsweise der Milchsäuren oder aldehydirten Ameisensäure steht auch die Zersetzungsweise im Einklang, welche beispielsweise die Milchsäure bei rascher Erhitzung, und die Mandelsäure in Berührung mit oxydirenden Agentien erleiden. Es zerfällt nämlich die Milchsäure bei der trockenen Destillation in Wasser und Kohlenoxyd (Zersetzungsproducte der Ameisensäure) und Acetaldehyd. Die Mandelsäure giebt beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure Wasser und Kohlensäure (Oxydationsproducte der Ameisensäure) und Benzaldehyd (Bittermandelöl).

Mit den Milchsäuren isomer, daher eine in Bezug auf Elementarzusammensetzung gleiche homologe Reihe darstellend, sind die äthylirten Glycollsäuren, d. h. Glycollsäuren, in deren Radical 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aequiv. eines Aetherradicals substituirt ist, so methylirte Glycollsäure = $HO, C^4\substack{H^2\\C^2H^3}O^5$, welche zwar mit der Milchsäure isomer, aber nicht identisch ist, ferner die äthylirte und amylirte Glycollsäure = $HO, C^4\substack{H^2\\C^4H^5}O^5$ und $HO, C^4\substack{H^2\\C^{10}H^{11}}O^5$ u. s. w. Diese Säuren, welche man auch Oxacetsäuren, z. B. Methoxacetsäure, Aethoxacetsäure, Amoxacetsäure u. s. w., genannt hat, entstehen bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf die Natronverbindungen der Aetherbasen, beide in Weingeist gelöst. Z. B. Oxacetsäuren.

$$HO, C^4\substack{H^2\\Cl}O^3 + NaO, C^2H^3O = NaCl + HO, C^6H^5O^5,$$

welches letztere Product, wie ersichtlich, mit der gemeinen Milchsäure isomer, aber durchaus nicht identisch ist. — Gleichwie die Milchsäuren in Rücksicht auf gewisse synthetische und analytische Thatsachen als aldehydirte Ameisensäuren aufgefasst werden können, so die äthylirten Glycollsäuren als aldehydirte Essigsäuren, die methylirte Glycollsäure somit als formaldehydirte Essigsäure.

Organische Säuren: $C^n H^{n-2} O^8$

e. Eine fünfte homologe Reihe von organischen Säuren bilden endlich die zweibasischen Säuren, deren elementare Zusammensetzung im hydratischen Zustande der allgemeinen Formel $C^n H^{n-2} O^8$ oder $2HO, C^n H^{n-4} O^6$ entspricht. Es sind die Säuren der Bernsteinsäuregruppe, weil die Bernsteinsäure $= C^8 H^6 O^8$ oder $2HO, C^8 H^4 O^6$ das bekannteste Glied dieser Reihe ist. In den höhern Gliedern nehmen Kohlenstoff und Wasserstoff um je 2 Aeq. zu, das höchste Glied ist die Sebacyl- oder Brenzölsäure $= 2HO, C^{20} H^{16} O^6$, welche auch als Product der trockenen Destillation der Oelsäure auftritt, daher der letztere Name.

Diese Säuren entstehen wesentlich bei Behandlung der Fette, fetten Säuren und Wachse durch mässig concentrirte Salpetersäure. Das Endproduct ist immer Bernsteinsäure, welche sich aber auch fertig gebildet im Bernstein vorfindet, daher auch der Name. Es sind, wie schon erwähnt, zweibasische Säuren, krystallisirbar und sublimirbar, und können in Betreff der chemischen Constitution aufgefasst werden als Alkoholenbicarboxylsäuren, d. h. als Säuren, deren Radical aus einem zweiatomigen Alkoholen und 2 Molecülen Carboxyl besteht. Die Bernsteinsäure wäre demnach: Aethylen-Bicarboxylsäure $= 2HO(C^4H^4 2C^2O^2)O^2$, und in der That kann dieselbe auch aus dem Cyanäthylèn erzeugt werden, wie Propionsäure aus Cyanäthyl und Benzoësäure aus Cyanphenyl, nämlich:

$$C^4H^4 2C^2N + 2KOHO + 4HO = 2NH^3 + 2KO, C^8H^4O^6.$$

Von mehreren Schriftstellern werden zu dieser Säuregruppe, und zwar als deren unterste Glieder, noch gerechnet

die Kleesäure (2basisch genommen) $= C^4H^2O^8$ oder $2HO, C^4O^6$, und
die Malonsäure $= C^6H^4O^8$ oder $2HO, C^6H^2O^6$.

Diese letztere entsteht aus der Aepfelsäure durch Behandlung mit 2fachchromsaurem Kali.

Abgeleitete oder substituirte organische Säuren.

E. An diese verschiedenen Gruppen von organischen Säuren schliessen sich noch die verschiedenen Reihen von abgeleiteten oder substituirten Säuren an, d. h. Säuren, in deren Radical ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch ein oder mehrere Aequivalente anderer einfachen oder auch zusammengesetzten Molecüle substituirt sind. So unterscheidet man chlorirte, bromirte, iodirte Säuren, in denen das Substituens Chlor, Brom oder Iod ist, nitrirte, amidirte, acetylirte Säuren, worin Wasserstoff durch das zusammengesetzte Molecül NO^4 (Nitroxyl), NH^2 (Amid), C^4H^3 (Acetyl) vertreten ist, ferner amidacetoxylirte und sulfoxylirte Säuren, welche für fehlenden Wasserstoff im Radical Amidacetoxyl $(C^4 {}^{H^2}_{NH^2} O^2)$ oder Sulfoxyl (SO^2) enthalten.

Die chlorirten und bromirten Säuren entstehen unmittelbar durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf die betreffenden Säurehydrate unter Ausscheidung von Chlor- oder Bromwasserstoff, z. B.

$$\overbrace{HO, C^4H^3O^3}^{\text{Essigsäure.}} + 2Cl = HCl + \overbrace{HO, C^4 {}^{H^2}_{Cl} O^3}^{\text{Monochloressigsäure.}},$$

Abgeleitete oder substituirte organische Säuren.

Essigsäure. Dichloressigsäure.

$$HO,C^4H^3O^3 + 4Cl = 2HCl + HO,C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl^2}O^3,$$

Trichloressigsäure.

$$HO,C^4H^3O^3 + 6Cl = 3HCl + HO,C^4Cl^3O^3.$$

[illegible]ten Säuren entstehen durch Einwirkung stärkster Salpetersäure [illegible]den Säurehydrate unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, z. B.

[illegible]enzoësäure. Nitrobenzoësäure.

$$HO,C^{14}H^5O^3 + HONO^5 = 2HO + HO,C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NO^4}O^3,$$

Dinitrobenzoësäure.

$$HO,C^{14}H^5O^3 + 2HONO^5 = 4HO + HO,C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{(NO^4)^2}O^3.$$

Die amidirten Säuren oder Amidosäuren gehen aus der Einwirkung [illegible] Ammoniak auf chlorirte oder bromirte Säuren, und ebenso aus der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf nitrirte Säuren hervor, z. B.

Bromessigsäure. Amidoessigsäure.

$$HO,C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Br}O^3 + 2NH^3 = NH^4,Br + HO,C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{NH^2}O^3,$$

Nitrobenzoësäure. Amidobenzoësäure.

$$HO,C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NO^4}O^3 + 6HS = 6S + 4HO + HO,C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NH^2}O^3.$$

Eine [illegible]nteressante anderweitige Entstehungsweise von Amidosäuren ist auch durch [illegible] Einwirkung von nascirender Ameisensäure auf Aldehydammoniake, z. B.

Acetald[illegible]hyd-Ammo[illegible]iak. Blausäure. Salzsäure. Salmiak.

$$C^4H^4[illegible],NH^3 + H,C^2N + HCl + 2HO = NH^4,Cl + HO,C^6\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NH^2}O^3$$ (Alanin oder Amidopropionsäure),

Val[illegible]aldehyd-A[illegible]moniak.

$$C^{10}[illegible]O^2,NH^3 + H,C^2N + HCl + 2HO = NH^4,Cl + HO,C^{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{10}}{NH^2}O^3$$ (Leucin oder Amidocapronsäure).

Die amidirten Säuren oder Amidosäuren sind amphoterisch, d. h. gehen sowohl mit Basen als auch mit Säuren Verbindungen ein, und werden durch NO^3 in die Oxysäuren der entsprechenden Alkoholsäuren, oder die Glycolsäuren der entsprechenden Glycole übergeführt (vgl. S. 274). Die Amidosäuren sind nicht mit den Aminsäuren zu verwechseln, welche mit Amid oder Amidverbindungen gepaarte Säurehydrate sind, ausschliesslich als Säuren sich verhalten und durch NO^3 in die ursprünglichen Muttersäuren zurückgeführt werden.

Die Aminsäuren entstehen im Allgemeinen

Aminsäuren.

1. aus den sauren Ammoniumsalzen der betreffenden Säuren unter Austritt von Wasser, z. B.

saures oxalsaures Ammoniumoxyd. Oxaminsäure.

$$NH^4O,HO2C^2O^3 - 2HO = HO,(NH^2,C^2O^2)C^2O^3$$

oder $$NH^4O,HO,C^4O^6 - 2HO = HO(NH^2,C^4O^5),$$

2. durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Säureanhydride, z. B.

tartraminsaures Ammoniumoxyd.

$$2NH^3 + C^8H^4O^{10} = NH^4O(NH^2, C^8H^4O^9),$$

Amin-säuren und Amido-säuren nicht identisch.

3) durch Erhitzen der neutralen Amiden mit wässerigem Salmiakgeist un[ter] Aufnahme von Wasserelementen, z. B.

Oxamid. oxaminsaures Ammoniumoxyd.

$$2(NH^2, C^2O^2) + 2HO = NH^4O(NH^2, C^4O^5).$$

Anstatt wässeriger Ammoniaklösung kann auch die wässerige Lösung ei[nes] fixen Alkali's, z. B. Barytwasser, benutzt werden, dann muss aber die Menge d[es] letzteren eine sehr genau abgegrenzte sein, z. B.

Oxamid. oxaminsaurer Baryt.

$$2(NH^2, C^2O^2) + BaOHO = NH^3 + BaO(NH^2, C^4O^5),$$

gegenfalls das Amid gänzlich in Ammoniak und die ursprüngliche Muttersäure übergeführt wird, z. B.

$$2(NH^2, C^2O^2) + 2BaOHO = 2NH^3 + 2(BaO, C^2O^3).$$

Dieses Verhalten begründet ebenfalls einen wesentlichen Unterschied zwischen den Aminsäuren und den Amidosäuren, da diese letzteren durch Kochen m[it] alkalischen Lösungen gar nicht zersetzt werden.

Die acetylirten Säuren betreffend s. S. 272 und in Bezug auf die amid-acetoxylirten Säuren s. S. 268.

Die sulfoxylirten Säuren sind Producte der Einwirkung von Schwefel-säureanhydrid auf die betreffenden Säurehydrate unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, welches dem Hydratwasser zutritt, z. B.

Essigsäure. Sulfoessigsäure.

$$HO, C^4H^3O^3 + 2SO^3 = 2HO, (C^4{}^{H^2}_{SO^2}O^3, SO^3),$$

Benzoësäure. Sulfobenzoësäure.

$$HO, C^{14}H^5O^3 + 2SO^3 = 2HO, (C^{14}{}^{H^4}_{SO^2}O^3, SO^3),$$

Bernsteinsäure. Sulfobernsteinsäure.

$$2HO, C^8H^4O^6 + 2SO^3 = 3HO, (C^8{}^{H^3}_{SO^2}O^6, SO^3).$$

Pharmaceutisch wichtige organische Säuren sind folgende:

1. Oxal- oder Kleesäure.

Krystallisirt: $HO, C^2O^3\,2\,Aq. = 63$. Verwittert: $HO, C^2O^3 = 45$.
Wasserleer (in Salzen): C^2O^3 oder $(C^2O^2)O = \dot{O}x = 36$.

Kleesäure.

§ 146. Die Oxalsäure *(Acidum oxalicum)* oder Carboxylsäure ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, in grösster Menge ist sie im Sauerklee *(Oxalis Acetosella)* und zwar im Zustande von saurem kleesaurem Kali (Sauerkleesalz = $KO, HO\,2C^2O^3\,2\,Aq.$) enthalten, daher sie auch den Namen hat. In vielen Wurzeln, so in der Rhabarber, und in manchen Flechten findet sie sich in Verbindung mit Kalk, welche Verbindung zuweilen mehr als die Hälfte des Gewichts dieser letztern ausmacht. Der oxalsaure Kalk macht auch einen Bestandtheil mancher Harnsteine, namentlich der sogenannten Maulbeersteine, aus. Die Oxalsäure entsteht ausserdem bei vielen künstlichen Oxydationsvorgängen organischer Körper als die einfachste und sehr beständige organische Säure, besonders häufig,

Vorkommen der Kleesäure.

zwar in sehr reichlicher Menge, bei der Behandlung von Holzfaser, kemehl, Zucker mit erwärmter mässig concentrirter Salpetersäure, che dabei theils zu Stickoxyd, theils zu salpetriger Säure reducirt l, oder auch mit Kali- oder Natronhydrat bei einer Temperatur zwin 150 und 180° C. In letzterem Falle wird die Kleesäure zunächst kleesaures Alkali erhalten, von welchem sie sich auf Bleioxyd übergen lässt. Das kleesaure Bleioxyd wird dann durch Schwefelsäure egt. — Bei der Kaliumbereitung wird eine schwarze Masse als Nebenduct erhalten, woraus bei Behandlung mit Wasser neben andern Kohtoffsäuren (Krokonsäure, Rhodizinsäure u. s. w.) auch Kleesäure alten wird.

In pharmaceutischen Laboratorien wird die Oxalsäure gewöhnlich t bereitet, sondern man begnügt sich erforderlichen Falles mit der nigung der im Handel vorkommenden, im Grossen dargestellten oder h bei gewissen chemisch-technischen Processen als Nebenproduct genenen rohen Säure *(Acidum oxalicum crudum)*. Zu diesem Behufe itzt man in einer Porcellan- oder Silberschaale, in einem gläsernen lben oder Porcellantopfe drei Gewichtstheile destillirten Wassers bis e zum Sieden, trägt einen Gewichtstheil rohe Kleesäure ein und filtrirt h geschehener Lösung die Flüssigkeit rasch durch ein vorgängig mit petersäurehaltigem Wasser ausgewaschenes Filter von weissem Fliesspier, welches man in einen vorher etwas erwärmten porcellanenen Filtrichter gelegt hat. Man setzt die filtrirte Flüssigkeit durch 24 Stunn an einem kühlen Orte bei Seite, sammelt die abgeschiedenen Krystalle einem Trichter und lässt sie dann, nachdem alle Flüssigkeiten abgesen, über Fliesspapier ausgebreitet trocken werden.

Darstellung der reinen Kleesäure.

Die Mutterlauge wird am besten auf die Art verwerthet, dass man die darin haltene Kleesäure zu Sauerkleesalz (*Oxalium*) macht. Man theilt dieselbe zu em Behufe in zwei Theile, neutralisirt den einen Theil mit kohlensaurem Kali, irt, mischt dann die andere Hälfte zu und stellt die Mischung durch 24 Stun bei Seite. Das nach Verlauf dieser Zeit abgeschiedene pulverig-krystallinische re kleesaure Kali sammelt man in einem Verdrängungstrichter, lässt die Flüseit abfliessen, wäscht das Zurückgebliebene mit etwas kaltem destillirtem sser ab und lässt es dann, nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, auf Fliessier ausgebreitet trocken werden.

Die gereinigte krystallisirte Kleesäure erscheint in wasserhellen, farbd geruchlosen, nadel- oder säulenförmigen Krystallen, welche krystallsserhaltiges Kleesäurehydrat sind, nämlich: $HO, C^2O^3 2HO = 63$. In ckener Luft bis 100° C. erhitzt verlieren die Krystalle alles Krystallsser und zerfallen zu einem weissen Pulver HO, C^2O^3, welches bei rkerem Erhitzen schmilzt, theilweis unzersetzt verdampft, zum grössten eil aber in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt, welche gasrmig entweichen, so dass, wenn die Erhitzung auf Platinblech vorgemmen wird, keinerlei Rückstand verbleibt. Geschieht die Erhitzung einem Destillirapparat, so findet sich in dem Destillat nebst etwas zersetzter Kleesäure auch Ameisensäure, indem Kohlenoxyd und Wasser Entstehungsmomente theilweis zu solcher sich vereinigten und verdichen ($2HO + 2CO = HO, C^2HO^3$). Eine vorübergehende Schwärzung let bei solcher Erhitzung nicht statt, und ebenso auch nicht beim Erzen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei ohne gleichzeitige Bildung

Eigenschaften.

von Schwefelsäure die Kleesäure gerade auf in Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, beide letzteren zu gleichen Volumtheilen, zerfällt. Durch Annäherung eines brennenden Körpers kann das Kohlenoxydgas entzündet werden und brennt dann mit blauer Flamme fort. Durch Chlor, Metallhyperoxyde (Braunstein, Mennige u. a.) wird die Kleesäure sehr rasch zu Kohlensäure oxydirt. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in Glycolsäure übergeführt (nämlich: $2C^2O^3 + 4H = HO, C^4H^3O^5$). — Die Kleesäure schmeckt stark sauer, wirkt in grösseren Dosen giftig, ist in 10 kaltem, fast in jedem Verhältnisse in kochendem Wasser, auch in Weingeist, weniger in Aether löslich.

Man erkennt die Kleesäure als solche leicht an den eben beschriebenen Eigenthümlichkeiten, besonders aber an dem Verhalten beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, und in verdünnter wässeriger Lösung an dem Verhalten gegen Kalkwasser. Wird nämlich Kalkwasser zu etwas von einer verdünnten Kleesäurelösung zugefügt, so entsteht noch vor völliger Neutralisation eine weisse Trübung (kleesaurer Kalk), welche beim Zusatz von concentrirtem Essig nicht verschwindet (Unterschied von der Wein-, Trauben- und Citronsäure). Wird Oxalsäure zu einer Eisenoxydlösung zugesetzt und fügt man darauf einen Ueberschuss von Aetzammoniakflüssigkeit hinzu, so scheidet sich das Eisenoxyd vollständig aus (weiterer Unterschied von den genannten Säuren und von der Aepfelsäure).

Oxalsäuresalze. Mit den basischen Metalloxyden vereinigt sich die Oxalsäure zu **Oxalsäuresalzen** (*Sales oxalici, Oxalates*, welche mehrentheils in Wasser unlöslich oder wenig löslich sind. Die neutralen Salze mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd als Basis sind in Wasser reichlich löslich, die beiden letzteren jedoch in weit geringerer Menge als das erstere; viel weniger löslich sind die sauren Salze. In Wasser und Essigsäure ganz unlöslich ist der kleesaure Kalk, daher auch die Anwendung von Kleesäure oder eines kleesauren Alkali's als Reagens für Kalksalze, und umgekehrt die Anwendung von aufgelösten Kalksalzen als Erkennungsmittel der Kleesäure. Sogar die Auflösung des schwefelsauren Kalks wird durch freie Kleesäure gefällt, was mit Ausnahme der Traubensäure mit keiner Säure der Fall ist. Gegen concentrirte Schwefelsäure in Ueberschuss verhalten sich die Kleesäuresalze wie die Kleesäure selbst. In der Hitze werden die Kleesäuresalze zersetzt, die fixen Basen bleiben theils kohlensäurehaltig (die alkalischen), theils kohlensäurefrei, je nach der Höhe der Erhitzung, theils theilweis oder ganz reducirt zurück. — Die in Wasser unlöslichen Kleesäuresalze werden durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt und die Kleesäure in die Lösung übergeführt. Wird nun letztere zunächst mit Essigsäure übersättigt und dann von einem aufgelösten Kalksalz zugesetzt, so fällt kleesaurer Kalk nieder. Dieser ist in freier Salzsäure löslich, wird aber beim Zusatze von essigsaurem Alkali zu dieser Lösung wieder abgeschieden.

Die Oxalsäure wird gegenwärtig von der Mehrzahl der Chemiker als eine zweibasische Säure, und ihre normalen Salze folglich als gemäss der Formel $2MeO, C^4O^6$ oder $2MeO, (2C^2O^2)O^2$ oder $2MeO, (C^2O^2)^2O^2$ zusammengesetzt betrachtet, die Säure selbst somit als Bicarboxylsäure aufgefasst (vgl. S. 276).

2. Weinsäure oder Weinsteinsäure.

Krystallisirt = $2HO, C^8H^4O^{10}$ oder $2HO, \overline{T} = 150$.
Wasserleer (in Salzen) = $C^8H^4O^{10}$ oder $\overline{T} = 132$.

Weinsäure. § 147. Die **Wein- oder Weinsteinsäure** (*Acidum tartaricum*), ehemals auch **wesentliches Weinsteinsalz** (*Sal essentiale Tartari*) genannt, wurde bis vor Kurzem, wo v. **Liebig** deren Gegenwart unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker erkannte,

s ausschliessliches Erzeugniss des vegetabilischen Organismus angesehen. e findet sich theils frei, theils als saures Kalisalz (Weinstein) in den eisten sauren Früchten, besonders aber als letzteres Salz in dem Safte r Weinbeere (daher auch der Name), woraus es sich nach dessen Verndlung in Wein während des Lagerns absetzt. Im jungen Wein ist einsaures Aethyloxyd-Kali ($AeO\,KO\,\overline{T}$) enthalten, welches allmälig unter ihülfe von Wasser in Weingeist und saures weinsaures Kali zerfällt, s in Folge seiner geringen Löslichkeit gleichzeitig mit mancherlei färnden Substanzen krystallinisch sich niederschlägt, die Fässer gleichsam crustirt *(Tartarus crudus)* und nach geschehener Reinigung unter dem amen gereinigter Weinstein, Weinsteinkrystalle *(Tartarus deratus, Crystalli Tartari)* in den Handel kommt, auch zur Darstellung der ure dient. Diese letztere Operation wird in chemischen Fabriken im ossen Maassstabe ausgeführt, indem zunächst die Weinsäure auf Kalk ertragen und der weinsaure Kalk hierauf durch Schwefelsäure zersetzt rd. Das Fabrikat kommt dann in zwei oder auch drei Sorten in den andel, nämlich als rohe, gereinigte und reine Weinsäure. Die ei ersteren Sorten sind zum technischen, die letztere vorzugsweise zum zneilichen Gebrauche bestimmt.

Vorkommen der Weinsäure.

Eigenschaften.

Die reine Weinsäure *(Acidum tartaricum purum)* stellt wasserklare, rb- und geruchlose, schiefe rhomboïdische Prismen (2- und 1gliedrig) r, deren secundäre Seitenflächen mehrentheils nur nach einer Seite hin echts) ausgebildet sind. Man nennt sie daher hemiëdrisch. Sie sind ystallwasserfreies Weinsäurehydrat ($2\,HO, C^8H^4O^{10}$ oder $2\,HO, \overline{T} = 18 + 132 = 150$). Die Krystalle sind daher in trockener Luft unveränerlich; im Probircylinder erhitzt, schmelzen sie und verkohlen endlich ter Ausstossung entzündlicher Dämpfe und Verbreitung eines eigenthümchen brenzlichen Geruches. Mit concentrirter rectificirter Schwefelsäure bergossen, werden sie allmälig ohne Färbung gelöst, beim Erwärmen tritt ber Bräunung und darauf Schwärzung ein. Sie sind in Wasser und eingeist sehr löslich. Die Lösung in gleich viel Wasser hat bei $+ 10^0$ ein specif. Gew. = 1,27, in der doppelten Menge Wasser = 1,166. ie Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer; besitzt im hoen Grade die Fähigkeit, den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts abzunken; hindert, einer Eisenoxydlösung zugesetzt, die Fällung von Eisenxydhydrat bei nachherigem Zusatz von Alkali; bringt in Kalkwasser, it der Vorsicht jedoch, dass dessen Alkalität nicht vollständig neutralirt werde, eine weisse Trübung hervor (Unterschied von Citron- und epfelsäure), welche durch Essigsäure (Unterschied von Kleesäure) und almiaklösung (Unterschied von Traubensäure) verschwindet; lässt Gypssung auch nach längerer Zeit ungetrübt (weiterer Unterschied von Kleend Traubensäure). Charakteristisch ist ausserdem noch für die Weinsäure eren Verhalten gegen nicht allzuverdünnte Lösungen von neutralen Kalilzen. Sie bringt nämlich in den Lösungen solcher Salze in der 12- bis 0fachen Menge Wassers bald oder nach kurzer Zeit einen krystallinischen iederschlag von saurem weinsaurem Kali ($HO\,KO\,\overline{T}$) hervor. Traubenure verhält sich ähnlich, nicht aber Citron- und Aepfelsäure. Der Nieerschlag von saurem weinsaurem Kali wird verhindert, wenn die Weinurelösung viel freie Mineralsäure enthält, oder wenn man anstatt eines

neutralen Kalisalzes ein saures mineralsaures anwendet, z. B. sa schwefelsaures Kali, oder endlich wenn in der einen oder der and Flüssigkeit freie Borsäure vorhanden ist.

Nachweis der Reinheit.

Man erkennt die Weinsäure als solche leicht an den eben beschriebenen E thümlickeiten, ganz besonders aber an dem Verhalten beim Erhitzen im Pro cylinder und an dem Verhalten der Auflösung gegen eine kalt gesättigte Lö von neutralem schwefelsauren Kali und gegen Kalkwasser. — Die gute Bescha heit ergiebt sich

a. aus den der obigen Beschreibung entsprechenden physischen Eigensch (Farblosigkeit, Geruchlosigkeit, Trockenheit, Krystallform);

b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in gleichviel reinem Wasser und Klarbleiben der Lösung beim Vermischen mit der dreifachen Menge starken V geistes, — das Gegentheil würde in dem einen wie in dem andern Falle fremde artige Beimengungen verrathen;

c. aus der vollkommenen Indifferenz der verdünnten wässerigen Lösung g Schwefelwasserstoffwasser, Chlorbaryum, salpetersaures Silberoxyd und (lösung, — das Gegentheil würde bei ersterem Reagens Metalle, bei dem zw Schwefelsäure, bei dem dritten Salzsäure, bei dem vierten endlich Klees wenn die Trübung sich bald, oder Traubensäure, wenn sie sich erst nach Weile einstellt.

Weinsaure Salze.

§ 148. Die Weinsäure ist eine zweibasische Säure und verbindet sich basischen Oxyden zu Weinsäuresalzen (*Sales tartarici, Tartrates*), wovon verschiedene Reihen sich unterscheiden lassen, nämlich:

neutrale einfache Salze, worin 1 Aequivalent Säure ($C^{16}H^4O^{10}$) Aequivalenten einer und derselben Basis verbunden ist, z. B. das officinelle trale weinsaure Kali = $2KO, \overline{T}$ (*Tartras kalicus, s. Kali tartaricum*);

neutrale Doppelsalze, worin 1 Aequivalent Säure mit 2 Aequival von zwei verschiedenen Basen verbunden ist, z. B. das officinelle Seignett = $KONaO, \overline{T}$ + 8 Aeq. Krystallwasser (*Tartras natrico-kalicus s. Natro-Kal taricum*);

saure Salze, worin 1 Aequivalent Säure mit 1 Aequivalent Basis Aequivalent basischem Wasser verbunden ist, z. B. der sogenannte Weinste $HOKO, \overline{T}$ (*Tartras hydrico kalicus s. Hydro-Kali tartaricum, Kali bitartaricum*);

basische Doppelsalze, worin 1 Aequivalent Säure mit 1 Aequivalent 1säurigen und 1 Aequivalent einer 3säurigen Base verbunden ist, z. B. de genannte Brechweinstein = $KOSbO^3T$ + Aq. (*Tartras stibioso-kalicus s. Kali tartaricum*). Diese letzteren Salze bieten die eigenthümliche Erscheinung dass sie im Oelbade bei einer Temperatur von 200—220° C. längere Zeit ten 2 Aequivalente Wasser mehr, als sie ursprünglich enthalten, verlieren. wasserleerem Brechweinstein = $KOSbO^3, C^8H^4O^{10}$ z. B. wird also $KOSbO^3, C^4$ Hieraus folgt, dass der Paarling in der Weinsäure, wenn man nämlich die als aus 2 Aequivalenten Kleesäure mit einem aus $C^4H^4O^4$ bestehenden Pa zusammengesetzt betrachtet (vgl. unten), sich unter solchen Verhältnissen in C^4 umwandelt. In Berührung mit Wasser wird das ursprüngliche Salz regeneri

Von den Weinsäuresalzen sind viele in Wasser wenig löslich oder gan löslich (z. B. die neutralen Salze mit Magnesia, Kalk, Baryt, Strontian, Blei als Basis). Die neutralen Salze mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd als sind reichlich, die sauren viel weniger löslich. Im Probircylinder erhitzt, w sie zerstört und verkohlen unter Verbreitung des der Weinsäure unter so Verhältnissen eigenthümlichen brenzlichen Geruchs. Die Base bleibt entw kohlensauer (die alkalischen) oder reducirt (Brechweinstein) mit Kohle gen zurück. In nicht allzuverdünnter wässeriger Lösung erkennt man die in W

löslichen neutralen Weinsäuresalze an ihrem Verhalten gegen aufgelöstes saures schwefelsaures Kali, — beim Vermischen beider Flüssigkeiten entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von wenig löslichem sauren weinsauren Kali. In Wasser unlösliche Salze müssen in mässig verdünnter Salzsäure gelöst und zu der Lösung darin aufgelöstes essigsaures Kali zugefügt werden. Gehört das Salz zu denen, deren Basis durch Schwefelwasserstoff fällbar ist, so muss die Lösung vorher durch dieses Reagens ausgefällt werden.

Die Weinsäure erleidet unter dem Einflusse einer höheren Temperatur mehrere eigenthümliche Modificationen, nämlich:

Verhalten der Weinsäure in der Wärme.

α. Durch rasches Erhitzen im Oelbade zwischen 170 und 180° bis zum Schmelzen, ensteht sogenannte **Metaweinsäure** oder **amorphe Weinsäure** $= 2HO, m\overline{T}$, deren saure Ammoniak- und Kalisalze eine andere Krystallform besitzen als die entsprechenden Weinsäuresalze, auch in Wasser reichlicher löslich sind, und deren Lösung Kalksalze nicht fällt.

β. Durch längeres Schmelzen verwandelt sich die Metaweinsäure unter Abgabe von Wasser in **Tartralsäure**, auch **Isoweinsäure** genannt, deren neutrale Salze gleich den sauren Weinsäuresalzen zusammengesetzt sind. Sie scheint mit wasserleerer Metaweinsäure gepaartes Metaweinsäurehydrat zu sein, also $= 3HO(C^8H^4O^{10} m\overline{T})$. Das Kalksalz ist syrupartig, nicht krystallisirbar, leicht löslich und neutral; wird die Lösung längere Zeit siedend erhalten, so verwandelt es sich in freie Metaweinsäure und metaweinsauren Kalk.

γ. Durch langsames Erhitzen bis zur Verwandlung in eine schwammige Masse entsteht unter weiterem Entweichen von Wasser mit Tartrilid gepaartes Weinsäurehydrat $= 2HO(C^8H^2O^8\overline{T})$, gewöhnlich **Tartrelsäure** oder **lösliche wasserfreie Weinsäure** genannt, deren Lösung in Lösungen von essigsaurem Kalk, Baryt, Strontian und Bleioxyd syrupige Niederschläge veranlasst, welche beim Sieden mit Wasser zunächst in Metaweinsäure und metaweinsaures Salz, darauf in Weinsäure und Weinsäuresalze übergehen.

δ. Wird die Tartrelsäure im Oelbade längere Zeit auf 180° erhitzt, so geht sie ohne Gewichtsverlust in unlösliches Weinsäureanhydrid ($C^8H^4O^{10}$) über, welches bei der Behandlung mit siedendem Wasser schnell in Weinsäurehydrat sich verwandelt.

ε. Zwischen 180 und 190° C. oder besser mit Bimsteinpulver gemengt der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt die krystallisirte Weinsäure in Wasser, Kohlensäure und Benzweinsäure (nämlich: $2(2HO, C^8H^4O^{10}) = 4HO + 6CO^2 + HO, C^{10}H^4O^6$), welche krystallisirbar, in Wasser, Weingeist und Aether sehr löslich ist.

Mit einem Uebermaasse von Kalihydrat bei mässiger Wärme geschmolzen zerfällt die Weinsäure in Kleesäure und Essigsäure, worauf sich die Ansicht gründet, die Weinsäure als eine gepaarte Kleesäure zu betrachten, nämlich als $2HO(C^4H^4O^4 2C^2O^3)$.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Durch höchst concentrirte Salpetersäure kann die Weinsäure in **Nitroweinsäure** von noch unbekannter Constitution übergeführt werden, welche in wässeriger Lösung von selbst in Kohlensäure, Stickoxyd und eine neue Säure, **Tartronsäure** $= C^6H^4O^{10}$, sich umsetzt. Die Tartronsäure giebt in höherer Temperatur Kohlensäure ab und wird zu **Glycollsäure** ($C^6H^4O^{10} = 2CO^2 + HO, C^4H^3O^5$), zum Theile aber auch unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser zu Glycollid ($C^6H^4O^{10} = 2CO^2 + 2HO + C^4H^2O^4$).

Traubensäure.

§ 149. In manchen Weinsteinen ist neben Weinsäure noch eine andere Säure enthalten, welche **Traubensäure** (*Acidum uvicum s. racemicum*) genannt wird, und obwohl in Betreff der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung

Traubensäure.

mit der Weinsäure vollkommen identisch, doch durch mehrere Eigenthümlichk
von dieser wesentlich sich unterscheidet. Sie krystallisirt in allseitig ausgebil
schiefen rhombischen Säulen (1gliederig), welche Krystallwasser enthalten, nä
$2HO, \bar{U}v + 2Aq. (\bar{U}v = C^8H^4O^{10})$; dieses letztere entweicht bei + 100°, u
bleibt das reine Hydrat als eine gestaltlose verwitterte Masse zurück, w
genau dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt wie die krystallisirte
säure. Die Krystalle erfordern $5^3/_4$ kaltes Wasser zur Lösung, somit seh
mehr als die Weinsäure; auch vom Weingeist wird sie in viel geringerer
gelöst. Die wässerige Lösung ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht;
wasser der Lösung bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, veranlasst eine
bung, welche beim Zusatz von Salmiaklösung nicht verschwindet oder, we
geschieht, doch sehr bald wieder zum Vorscheine kommt (Unterschied von
säure), wohl aber durch viel Essigsäure (Unterschied von Kleesäure.) Si
auch Gypslösung, was mit Weinsäure nicht der Fall ist, aber viel langsam
Kleesäure. Gegen Lösungen von neutralen Kalisalzen verhält sich Traube
wie Weinsäure.

Trennung der Traubensäure in rechts und links drehende Säure.

Neutralisirt man saures traubensaures Kali mit Natron oder Ammonia
lässt die Lösung bis zum Krystallisationspunkte verdunsten, so scheiden s
der Kälte gleiche Quantitäten von zwei Salzen aus, die zwar gleiche Krysta
haben, aber mit gewissen hemiëdrischen Flächen, die bei dem einen Salze
bei dem andern links liegen, so dass bei einiger Aufmerksamkeit beide
von Krystallen mechanisch gesondert werden können. Jede für sich in W
gelöst liefern sie Lösungen, wovon die eine den polarisirten Lichtstrahl
Rechts, die andere nach Links ablenkt; gegen Gypslösung verhalten sich
aber gleich, sie veranlassen erst nach einiger Zeit einen krystallinischen N
schlag. Vereinigt zeigt sich die Mischung gegen das polarisirte Licht neutr
bringt in Gypslösung sogleich einen Niederschlag hervor.

Indem man die Lösungen beider Arten von Krystallen, jede für sich,
salpetersaures Bleioxyd fällt und die gewaschenen Niederschläge dann dur
dünnte Schwefelsäure zerlegt, gelingt es, die Säuren beider Salze frei und
sondert, und durch vorsichtiges Verdunsten auch krystallisirt zu erhalten
Krystalle bieten dieselbe Gestalt und Winkelgrösse, dasselbe specifische G
(1,75), dieselbe Zusammensetzung und Löslichkeit in Wasser dar, untersc
sich aber zunächst wesentlich durch eine entgegengesetzte Lage gewisser
ëdrischer Flächen, ähnlich der, welche man bei den Salzen beobachtet, und
ein gleich starkes, aber im entgegengesetzten Sinne wirksames Ablenkun
mögen für das polarisirte Licht. Beide Säuren, von denen die nach Rech
lenkende als vollkommen identisch mit der gewöhnlichen Weinsäure sich v
stellen sich demnach als Gegensätze dar, aus deren Vereinigung die in Bez
Krystallgestalt, Thermoelektrizität und Wirkung auf das polarisirte Licht
rente Traubensäure hervorgeht. Pasteur, von dem diese Beobachtunge
rühren, hat die erstere Säure (die gewöhnliche Weinsäure) rechtsdre
(*Acide dextrogyrique*), die zweite linksdrehende Säure (*Acide levogyrique*) g
Deutsche Schriftsteller behalten für die erstere den Namen Weinsäure (
säure) bei und nennen die zweite, um das gegensätzliche Verhalten anzu
Antiweinsäure (Antitartersäure). — Neuerdings ist es Pasteur gelung
gewöhnliche Weinsäure in Traubensäure umzuwandeln, welche ganz mit
türlichen übereinkommt. Es geschieht durch längeres Erhitzen gewisser
saurer Salze, besonders des weinsauren Cinchonins, bei 170° C., wobe
auch noch eine vierte Weinsäure entsteht, welche in Bezug auf Indifferenz
polarisirtes Licht zwar mit der Traubensäure übereinstimmt, sich aber nic
diese in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen lässt. Sie scheint mit der a
Dibrombernsteinsäure durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd er
Weinsäure identisch zu sein.

Ausserdem hat auch Löwig die Bildung von Traubensäure au
anderweitigem Wege nachgewiesen, nämlich aus der von ihm entdeckte
oxalsäure ($3HO, C^{10}H^3O^{13}$), welche bei der Einwirkung von Natriumamalg
Oxaläther entsteht. Diese Säure geht nämlich bei längerem Erwärmen mit
bei + 100° in Kohlensäure und Traubensäure über ($3HO, C^{10}H^3O^{13}$ = 2
$2HO, C^8H^4O^{10}$).

3. Citronensäure.

Krystallisirt:	$3HO, C^{12}H^5O^{11}\ 2Aq.$	$= 210$
bei + 100° getr.:	$3HO, C^{12}H^5O^{11}$	$= 192$
Wasserleer (in Salzen):	$C^{12}H^5O^{11} = \bar{Ci}$	$= 165.$

Vorkommen der Citronensäure.

§ 150. Die **Citronensäure** (*Acidum citricum*) ist in vielen sauren Früchten (Citronen, Pomeranzen, Preiselbeeren, Johannisbeeren u. s. w.) grösstentheils in Gemeinschaft mit Wein- und Aepfelsäure enthalten, und wird besonders in Sicilien aus dem Safte der zur Versendung nicht geeigneten Citronen bereitet. Der geläuterte Saft wird zunächst mit Kalk neutralisirt, der gewonnene citronensaure Kalk dann mit heissem Wasser ausgewaschen und darauf durch Schwefelsäure zersetzt. Sie kommt im Handel in farblosen wasserhellen Krystallen vor, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma (2gliedrig) ist, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{12}H^{10}O^{16} = 210$ entspricht; sie verwittern in warmer Luft, deren Temperatur nicht 100° C. übersteigt, und verlieren etwas über 8 % Wasser; das Zurückbleibende ist $C^{12}H^8O^{14} = 192$.

Eigenschaften der Citronensäure.

Mittelst Bleioxyds lassen sich aus diesem noch 14 % Wasser austreiben, und die zurückbleibende Verbindung hat die Zusammensetzung $3\,PbO, C^{12}H^5O^{11}$. Die Citronensäure ist somit eine dreibasische Säure, und die rationelle Formel für die krystallisirte Säure des Handels ist $3HO, C^{12}H^5O^{11}\ 2Aq.$ (d. h. 2 Aeq. Krystallwasser.) Die Citronensäure verhält sich beim Erhitzen im Probircylinder für sich allein und mit concentrirter Schwefelsäure der Weinsäure ziemlich ähnlich. Sie ist in Wasser sehr löslich, ebenso in Weingeist, nicht aber in Aether; die wässerige Lösung schmeckt stark und angenehm sauer, ist ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, bringt in Auflösungen von Kalisalzen (weinsaure ausgenommen), ebenso in Kalkwasser, auch wenn letzteres vorwaltet, keine Trübung (zum Unterschied von Klee-, Wein- und Traubensäure), wird aber die Kalkwasser im erheblichen Ueberschusse enthaltende Mischung erwärmt, so trübt sie sich durch Abscheidung von citronensaurem Kalk ($3\,CaO, C^{12}H^5O^{11}\ 4\,Aq.$). (Unterschied von Aepfelsäure und charakteristisches Kennzeichen der Citronensäure). Wird essigsaures Bleioxyd zu einer Auflösung von Citronensäure zugesetzt, so entsteht unmittelbar ein Niederschlag von 3basisch-citronensaurem Bleioxyd, welcher, wofern ein Ueberschuss von Citronensäure vorhanden ist, durch Ammoniak gelöst wird, in Folge der Bildung von citronensaurem Ammoniumoxyd, welches mit citronensaurem Bleioxyd ein lösliches, durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz bildet (Unterschied von äpfelsaurem Bleioxyd).

Man erkennt die Citronensäure als solche theils am äussern Ansehen, theils an dem im Vorhergehenden beschriebenen Verhalten zu Kalkwasser in der Kälte und beim Erwärmen. Um dieselbe auf beigemengte Weinsäure zu prüfen, löst man von einer grösseren Menge zerriebener Krystalle 1 Drachme in der doppelten Menge Wasser, fügt 3 Drachmen essigsaure Kaliflüssigkeit und darauf 1 Unze höchst rectificirten Weingeist hinzu — bei Gegenwart von Weinsäure entsteht, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, ein krystallinischer Niederschlag von saurem weinsauren Kali.

Verhalten in der Wärme.

Der trockenen Destillation unterworfen erleidet die Citronensäure manch
teressante Umwandelungen. Bei 175° beginnt zunächst die Umwandelung in W
und Aconitsäure (nämlich: $3HO, C^{12}H^{5}O^{11} = 2HO + 3HO, C^{12}H^{3}O^{9}$), w
letztere wiederum zum Theil in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton (näm
$3HO, C^{12}H^{3}O^{9} = 4CO^{2} + 2CO + C^{6}H^{6}O^{2}$) zerfällt, theils unter Austritt
Kohlensäure in Itaconsäure sich umwandelt (nämlich: $3HO, C^{12}H^{3}O^{9} = 2C$
$HO, C^{10}H^{5}O^{7}$), und diese letztere geht beim Umdestilliren in Wasser und Citr
säureanhydrid (nämlich: $HO, C^{10}H^{5}O^{7} = 2HO + C^{10}H^{4}O^{6}$) über, welches a
Luft unter Aufnahme von Wasser zu Citraconsäurehydrat ($2HO, C^{10}H^{4}O^{6}$)
Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Citronensäure in Wasser, Essig
und Kleesäure, welche an das Kali treten (nämlich: $3HO, C^{12}H^{5}O^{11} + 4$
$= 6HO + 2KOC^{2}O^{3} + 2KOC^{4}H^{3}O^{3}$).

4. Aepfelsäure.

Krystallisirt: $2HO, C^{8}H^{4}O^{8} = 2HO, \overline{Ml} = 134$.

Wasserleer (in Salzen): $C^{8}H^{4}O^{8} = \overline{Ml} = 116$.

Aepfelsäure.

§ 151. Die **Aepfelsäure** (*Acidum malicum*) gehört zu den
breitesten Pflanzensäuren. In Verbindung mit Kalk wird sie in fast
Pflanzensäften angetroffen, frei ist sie in allen sauren Früchten nebs
übrigen Fruchtsäuren enthalten, und zwar ganz besonders in reichl
Menge in den unreifen Aepfeln, daher der Name, den Beeren der
esche, des Schlehdorns, des Hollunders. Zur Darstellung werden
zugsweise die noch nicht ganz reifen Ebereschenbeeren genommen.
versetzt zu diesem Behufe den durch Auspressen gewonnenen, durch
kochen und Durchseihen geklärten Saft mit so viel Kalkmilch, das
Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt, und erhält ihn in
kupfernen Kessel einige Stunden lang im Sieden. Es setzt sich
neutraler äpfelsaurer Kalk als sandiges Pulver zu Boden, das man
Zeit zu Zeit mit einem kupfernen Löffel herausnimmt, so lange sich noch
fortgesetztes Sieden etwas davon abscheidet. Der also gewonnene
äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und portionen
in eine erwärmte Mischung aus 1 Theil roher Salpetersäure und 10 Th
Wasser eingetragen, so lange als noch davon gelöst wird. Man fi
dann und lässt erkalten. Es krystallisirt saurer äpfelsaurer
$HOCaO, C^{8}H^{4}O^{8}$ 8 Aq. heraus, welcher durch nochmaliges Umkrys
siren vollkommen farblos erhalten wird. Man löst diese Krystalle i
Theilen warmen destillirten Wassers auf, setzt dazu auf 36 Gewichts
des Salzes 10 Gewichtstheile in Wasser gelöste krystallisirte Klees
stellt die Mischung durch 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite
trirt dann ab und lässt das Filtrat in einer flachen Porcellanschaale
gelinder Wärme verdunsten.

Deren Eigenschaften.

Die Aepfelsäure, welche nur schwer in deutlichen Krystallen erh
wird, bildet meistens nur krystallinische Krusten, ist farb- und geruc
schmilzt beim Erhitzen im Probircylinder, entwickelt saure stech
Dämpfe und hinterlässt nur wenig Kohle; mit concentrirter Schwefels
erwärmt, verhält sie sich der Weinsäure ähnlich. Sie ist in Wasser
Weingeist sehr löslich, die wässerige Lösung schmeckt stark sauer,
den polarisirten Lichtstrahl nach Links ab (doch giebt es auch eine
active Säure vgl. S. 287), fällt nicht Kalisalze (neutrale weinsaure
genommen), bringt in überschüssigem Kalkwasser weder in der Wä

noch in der Kälte eine Trübung hervor, verursacht in einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd einen käsigen weissen Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird und beim Erhitzen in der Flüssigkeit terpentinartig zusammenfliesst (charakteristisches Kennzeichen der Aepfelsäure). Wird zu der durch Aepfelsäure getrübten Bleizuckerlösung noch mehr Essigsäure zugefügt, so löst sich der Niederschlag wieder auf, erscheint aber bei der Neutralisation durch Ammoniak wieder (wesentlicher Unterschied von Citronensäure), löst sich aber in einem grössern Ueberschusse von Aetzammoniak vollständig. — Die Aepfelsäure ist zweibasisch und hat grosse Neigung, saure Salze zu bilden, von denen besonders das Ammoniumsalz durch die Leichtigkeit, mit der es in schönen Krystallen ($AmO HO, C^8H^4O^8$) erhalten werden kann, sich auszeichnet.

Verhalten in der Wärme.

Der trockenen Destillation innerhalb einer begrenzten Temperatur (150—200°) unterworfen, zerfällt die Aepfelsäure zunächst in Wasser und eine nicht flüchtige Säure, welche sich auch in mehreren Pflanzen (*Fumaria off., Glaucium luteum, Cetraria islandica*) vorfindet und Fumarsäure (auch Lichensäure und Paramaleinsäure) genannt wird, und diese geht dann bei weiterer Erhitzung in flüchtige Maleinsäure (Brenzfumarsäure, Mafursäure) über. Beide Säuren haben dieselbe procentische Zusammensetzung, sind aber polymer, denn die Fumarsäure ist einbasisch (= HO, C^4HO^3), die Maleinsäure dagegen zweibasisch = $2H, C^8H^2O^6$), die procentisch ebenfalls gleich zusammengesetzte Aconitsäure ist dreibasisch ($3 HO, C^{12}H^3O^9$). Die Fumarsäure ist in Wasser wenig, die Maleinsäure sehr löslich; die Lösung der Fumarsäure fällt auch bei grösster Verdünnung aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd, nicht aber die Maleinsäure.

Mit Kalihydrat geschmolzen, geht die Aepfelsäure unter Auftreten von Wasserstoffgas in Oxalsäure und Essigsäure über, nämlich: $2HO, C^8H^4O^8 + 3KOHO = 2KOC^2O^3 + KOC^4H^3O^3 + 4HO + 2H$. — Aepfelsaurer Kalk mit etwas Wasser und etwas Bierhefe angerührt und bei einer Temperatur zwischen 20—25° C. sich selbst überlassen, geht bald in Gährung über, in deren Verlauf die Aepfelsäure in Kohlensäure und Buttersäure unter gleichzeitigem Auftreten von Wasserstoff zerfällt. Geht die Gährung nicht allzu stürmisch vor sich (was von der Beschaffenheit des Ferments und der Temperatur abzuhängen scheint), so veranlasst letzterer gleichzeitig die Desoxydation eines Theils der Aepfelsäure zu Bernsteinsäure, denn $2HO, C^8H^4O^8 + 2H = 2HO + 2HO, C^8H^4O^6$, gleichwie auch in der That eine solche Reduction der Aepfelsäure mittelst concentrirter Iodwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Iod ausgeführt werden kann. Umgekehrt ist es aber auch gelungen, Bernsteinsäure nach vorgängiger Umwandelung in Brombernsteinsäure ($2 HO, C^4{H^3 \atop Br}O^6$) in Aepfelsäure überzuführen (Kekulé). Aber die also erzeugte Aepfelsäure ist optisch inactiv, ebenso wie diejenige, welche durch Einwirkung salpetriger Säure auf Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure) entsteht, welche letztere sich somit zur Aepfelsäure verhält wie Alanin oder Amidopropionsäure zur Oxypropionsäure oder Milchsäure (vgl. Bernsteinsäure).

5. Milchsäure.

Specifisches Gewicht: = 1,215 = $HO, C^6H^5O^5 = HO, \bar{L} = 90$.
Wasserleer (in Salzen): = $C^6H^5O^5 = \bar{L} = 81$.

§ 152. Die Milchsäure (*Acidum lacticum*), zuerst von Scheele in der sauren Milch wahrgenommen, daher auch der Name, findet sich

Vorkommen der Milchsäure.

in der thierischen Oeconomie*) sehr allgemein verbreitet vor, und ausserdem in grosser Menge erzeugt bei dem Uebergange vieler vegbilischer organischer Substanzen, als des Mehlkleisters, Stärkewass des Saftes von Runkelrüben und anderen Wurzelfrüchten, des Sauerk in die saure oder sogenannte schleimige Gährung, wo dem Sauerwe keine Weingeistbildung, wie bei der Essigerzeugung, vorangeht. Sie ausserdem noch als Oxydationsproduct des Propylenalkohols (Propylgl auf (nämlich: $C^6H^8O^4 + 4O = 3HO + C^6H^5O^5$), und entsteht wenn Ameisensäure im *statu nascente* mit Weinaldehyd zusammentrifft (lich: $C^2HO^3 + C^4H^4O^2 = C^6H^5O^5$ vgl. S. 275). In pharmaceutis Laboratorien stellt man die Milchsäure, welche in neuerer Zeit sowoh unneutralisirtem Zustande, als auch in Verbindung mit Basen, beson Eisenoxydul, auch als Arzneimittel benutzt wird, folgendermaassen d

Darstellung.

Vier Quart abgerahmter Milch werden zur Selbstsäuerung hinges und die Flüssigkeit, sobald die Säuerung und in Folge dessen die G nung vor sich gegangen, durch ein Haarsieb oder leinenen Spitzbeutel nicht allzudichter gebleichter Leinwand gegossen; wenn nichts mehr fliesst, wird das Coagulum abgenommen, mit 2 Quart destillirtem W gemischt und in das Seihezeug zurückgegeben. In den vereinigten tr Colaturen werden 6 Unzen Milchzucker gelöst, zu der Lösung 4 U zweifach-kohlensaures Natron in ganzen Stücken zugefügt, das Ganz einem warmen Orte (25—30° C.) ruhig stehen gelassen, bis Lack papier dadurch abermals eine deutliche dauernde Röthung erleidet, da von Neuem 2 Unzen Natronsalz zugesetzt und abermals säuren gelas Hierauf setzt man noch eine Unze Natronsalz zu und fährt so fort, kein weiteres Sauerwerden bemerklich wird. Die gesammte Flüssig wird zuletzt durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure stark s gemacht, im Dampfbade eine Stunde lang erhitzt oder auch in e verzinnten Kessel über freiem Feuer rasch zum Sieden gebracht, durchgeseiht und der Rückstand im Seihetuche mit etwas Wasser a süsst. Das Durchgeseihte wird im Wasserbade bis zur Syrupsdicke dunstet und dieser Syrup endlich mit dem sechsfachen Volum Wein von 80 % vermischt. Die weingeistige Mischung wird absetzen gela die überstehende Flüssigkeit mittelst eines zweischenkeligen Glashe abgenommen, auf den Rückstand von Neuem Weingeist gegossen, Ganze geschüttelt und in einen aus Filz verfertigten spitzen Filtrir gegossen. Die vereinigten klaren Flüssigkeiten werden hierauf mit concentrirten Lösung von Chlorzink, deren Zinkgehalt gleich ist der H des verbrauchten zweifach-kohlensauren Natrons, vermischt. Nach Stunden oder auch länger wird das abgeschiedene milchsaure Zink auf einem leinenen Seihetuche gesammelt, gut abtropfen gelassen, zu stark ausgedrückt und die rückständige Masse in rectificirten Wein vertheilt. Die Mischung wird von Neuem durchgeseiht, ausgepresst

*) Die in der Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure weicht übrigens in manchen E schaften von der durch Gährung erzeugten Säure ab. So enthält das fleischmilchsaure oxyd 1 Aequivalent Krystallwasser weniger, ist in Wasser in viel grösserer Menge und in Weingeist, worin das Zinksalz der durch Gährung erzeugten Säure unlöslich ist, reichlich löslich. Durch Erhitzen auf 130—140° wird die Fleischmilchsäure in das Anh der gewöhnlichen Milchsäure übergeführt, welches durch Einwirkung von Wasser zu gew licher Milchsäure wird. (Strecker.)

das Salz endlich durch Auflösen in heissem Wasser und Krystallisation gereinigt. Das reine milchsaure Zinkoxyd (ZnO, $C^6H^5O^5$ 3 Aq. = 18,2 % Krystallwasser) wird in der 50fachen Menge Wasser gelöst, das Zink hierauf durch einen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases als Schwefelzink ausgefällt und die abfiltrirte saure Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet.

Eigenschaften der Milchsäure.

Die also gewonnene Milchsäure stellt eine farblose oder wenig gelbliche syrupige Flüssigkeit dar, von stark saurem Geschmack, ohne Geruch, mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar; ihre Zusammensetzung entspricht bei einem specifischen Gewicht = 1,215 der Formel HO, $C^6H^5O^5$ = 90, und unterscheidet sich somit von der der Propionsäure durch ein mehr von 2 Aequivalenten Sauerstoff, daher auch der derselben von Kolbe beigelegte Name Oxypropionsäure. Sie treibt in der Wärme die Essigsäure aus ihren Salzen aus, erzeugt in concentrirten Lösungen von essigsaurem Zinkoxyd und essigsaurer Magnesia krystallinische Niederschläge von milchsaurem Zinkoxyd und milchsaurer Magnesia, zersetzt auch theilweise Chlormagnesium und Chlorcalcium, löst auch dreibasisch-phosphorsauren Kalk leicht auf und coagulirt Eiweiss. Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Milchsäure verflüchtigt sich ein kleiner Theil dieser letzteren mit den Wasserdämpfen; in concentrirtem Zustande mit Platindraht rasch bis auf 200° C. erhitzt, destillirt die Milchsäure fast vollständig ohne Zersetzung über. Mit der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, liefert die Milchsäure unter lebhaftem Aufbrausen und dunkelbrauner Färbung nahe $^1/_3$ ihres Gewichts Kohlenoxydgas, ohne alle Kohlensäure. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt. — Zu etwas von einer Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung zugesetzt, hindert sie nicht die Fällung von Eisenoxydhydrat bei nacherigem Zusatze von Aetzkaliflüssigkeit. Wird statt der letzteren Aetzammoniakflüssigkeit genommen, so entsteht zwar sogleich kein Niederschlag, wohl aber beim Erwärmen. — Zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zugefügt, entsteht dadurch keine Fällung (Unterschied von Aepfelsäure) und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatz von Aetzammoniak (Unterschied von der Glycollsäure, welche gegen Wasser, Weingeist und Aether der Milchsäure ähnlich sich verhält, unter den letzten Verhältnissen aber einen weissen flockigen Niederschlag giebt).

Verhalten in der Wärme.

Man erkennt die Milchsäure leicht an deren beschriebenen Eigenthümlichkeiten. Die Reinheit ergiebt sich aus ihrem Verhalten

Nachweis der Reinheit.

beim Erhitzen auf Platinblech: bringt man einige Tropfen syrupige Milchsäure auf Platinblech und erhitzt über der Weingeistlampe, so fängt die Säure leicht Feuer, verbrennt mit heller Flamme und hinterlässt einen nur sehr geringen kohligen Rückstand, welcher bei weiterem Erhitzen endlich auch verschwindet;

gegen Weingeist und Aether: man bringt einige Tropfen von der syrupigen Säure in einen Probircylinder, darauf etwa doppelt so viel höchst rectificirten Weingeist und schüttelt — die Mischung muss klar sein und auch bei nachherigem Zusatze von Aether klar bleiben oder eine nur sehr unbedeutende Trübung (gewöhnlich von einem geringen Gehalt an Mannit herrührend) zeigen;

gegen Kalkwasser: man bringt einen Tropfen von der Säure in ein Reagirglas und fügt dann unter Umschütteln gutes klares Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zu — es darf weder bald, noch beim Erwärmen eine Trübung eintreten (Unterschied von Phosphor-, Klee-, Wein- und Citronensäure).

Milchsäure.

gegen Chlorbaryumlösung und ebenso gegen Bleizuckerlös... es darf darin durch Milchsäure keine Trübung hervorgebracht werden (Abw... heit von Schwefelsäure und Aepfelsäure);

gegen Kupfervitriollösung: man bringt einige Tropfen von der sy... gen Milchsäure in einen Probircylinder, fügt dazu die 3—4fache Menge W... und darauf einen Tropfen von einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferox... es darf weder bald noch bei Zusatz von Aetzkaliflüssigkeit eine Fällung eint... sondern im letzteren Falle die Mischung nur intensiver blau gefärbt ersch... (Abwesenheit von Gummi). Wird die blaue Mischung längere Zeit gekoch... fällt kein rothes Kupferoxydul, sondern schwarzes Kupferoxyd nieder (Abw... heit von Zucker);

gegen Schwefelwasserstoffwasser, welches dadurch keinerlei Tr... erfahren darf (Abwesenheit von Metallen).

Verhalten bei der trockenen Destillation.

Der trockenen Destillation in einer tubulirten Retorte bei bis auf 130—14... langsam gesteigertem Feuer unterworfen, zeigt die Milchsäure ein interess... Verhalten: zunächst geht Wasser mit wenig Milchsäure über, und giesst man... sobald ohne Erhöhung der Temperatur nichts mehr überdestillirt, den Rück... aus und lässt erkalten, so gesteht derselbe zu einer amorphen gelblichen M... welche Milchsäureanhydrid ist, das in Wasser kaum, in Weingeist und A... aber sich leicht löst. Die weingeistige Lösung reagirt und schmeckt auch... sauer, sondern bitter. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser geht es wied... hydratische Milchsäure über. Es schmilzt schon unter 100°, lässt sich dann,... eine Veränderung zu erleiden, auf 240° erhitzen, zerfällt aber bei 260° in ... säurehydrat und Lactid = $C^6H^4O^4$ und dieses dann weiter in Aldehy... Kohlenoxyd. Dabei entstehen noch einige secundäre Nebenproducte. Das L... welches zur Milchsäure in derselben Beziehung steht, wie Glycollid zur Gl... säure (Oxyessigsäure), ist geschmack- und geruchlos, sublimirbar und kry... sirbar, in heissem Weingeiste löslich, wenig in Wasser, unter dessen Einwir... es allmälig wieder zu Milchsäurehydrat wird. — Dieses Verhalten der Milch... weist darauf hin, dass dieselbe mit Weinaldehyd gepaarte Ameisensäure... dürfte, also HO ($C^4H^4O^2$, C^2HO^3), wie denn auch in der That eine mit Cyanw... stoff gesättigte Lösung von Weinaldehyd in Wasser mit Salzsäure digerir... dann im Wasserbade verdunsten gelassen, eine Chlorammonium und Milch... enthaltende Masse liefert (nämlich: H, C^2N + $C^4H^4O^2$ + HCl + 4 HO = N... + HO, $C^4H^4O^2$, C^2HO^3). Aldehydammoniak, anstatt Aldehyd, liefert bei gl...

Alanin und dessen Isomeren.

Behandlung einen alkalischen Körper, Alanin, dessen Zusammensetzung de... pyrischen Formel $C^6NH^7O^4$ entspricht. Die rationelle Formel könnte ... $C^4H^4O^2$, C^2HO^2, NH^2, d. h. mit Aldehyd gepaartes Formamid, oder HO, C^6 ... d. h. Amidopropionsäure; in der That zerfällt es auch unter der Einwirkun... salpetriger Säure in Wasser und Milchsäure, nämlich: $C^6NH^7O^4 + NO^3$ = ... HO + $C^6H^6O^6$, und verhält sich in dieser Beziehung ganz wie das dami... mere Lactamid (milchsaures Ammoniumoxyd minus 2 Aequivalente Wasserele... = $NH^4O, C^6H^5O^5 - 2\,HO$). Das Alanin ist ferner noch isomer mit Sark... (Methylamid der Glycollsäure, d. h. $N_{C^2H^3}^{H^2}O$, $C^4H^3O^5$ minus 2 HO, oder ... amidoessigsäure = HO, C^4 ($H^2N_{C^2H^3}^{H}O^3$) und mit Urethan (carbaminsaures A... oxyd = C^4H^5O, NH^2CO, CO^2).

Milchsäure und Kalihydrat bei mässiger Wärme geschmolzen, liefern ... saures und oxalsaures Kali, Wasser und Wasserstoffgas, nämlich: C^6H^6... $2\,KOHO = KOC^4H^3O^3 + KOC^2O^3 + 2HO + 3H$.

Milchsaurer Kalk mit Wasser und faulendem Käse bei 25—30° C. ge... Gährung über und verwandelt sich in buttersauren Kalk, kohlensauren Kalk, Kohlensäure und Wasserstoff, nämlich:

$$2(CaO, C^6H^5O^5) + HO = CaO, C^8H^7O^3 + CaOCO^2 + 3CO^2 + 4H.$$

6. Ameisensäure.

Wasserfrei (in Salzen) = HC^2O^3 oder $(H, C^2O^2)\,O = \overline{Fo} = 37$.
Hydrat = $HO, C^2HO^3 = HO\overline{Fo} = 46$.

§ 153. Die Ameisensäure (*Acidum formicum*) ist in den Ameisen ig gebildet und frei enthalten, daher der Name; sie findet sich ausser- 1 noch in den Haaren gewisser Raupen und anderer Insecten vor. Als duct tritt sie bei sehr vielen chemischen Reactionen auf, so besonders der Oxydation des Holzgeistes (vgl. S. 233) und der sogenannte Camphene der Luft (daher das Vorkommen in Terpentin, Terpentinöl, in den fernadeln), bei der trockenen Destillation der krystallisirten Kleesäure l. S. 280), bei der Behandlung von Weinsäure, Zucker, Stärke und ler anderer organischer Substanzen mit Manganhyperoxyd oder chrom- ırem Kali und Schwefelsäure, ferner bei der Einwirkung starker Mineral- ıren und Alkalien auf Blausäure (vgl. S. 292). Endlich hat auch Ber- elot beobachtet, das Ameisensäure entsteht, wenn feuchtes Kalihydrat, Kohlenoxydgas in einem Kolben eingeschlossen, längere Zeit der Ein- kung einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird: $2CO + KOHO$ ɔen KO, C^2HO^3. Stärke, Braunstein und Schwefelsäure sind aber ge- hnlich die Materialien, deren man sich zur Production von Ameisen- ıre bedient, und verfährt zu diesem Zwecke folgendermaassen: Vorkommen der Ameisensäure.

Man mischt in einem hohen hölzernen Gefässe 8 Gewichtstheile Wasser mit 5 wichtstheilen englischer Schwefelsäure und trägt in die noch heisse Mischung er fortdauerndem Umrühren mit einem hölzernen Stocke ein inniges Gemisch 1 Theil Stärkemehl und 4 Theilen fein gemahlenem, möglichst reinem Braun- n oder Manganhyperoxyd (von unreinem, folglich sauerstoffärmerem, Braunstein ss eine verhältnissmässig grössere Menge genommen werden) allmälig ein. gen des stattfindenden starken Aufbrausens muss das Gefäss geräumig sein und Eintragen mit Vorsicht geschehen. Nachdem das ganze Gemisch eingetragen rden, fährt man mit dem Umrühren fort, bis die schwarze Farbe des Braun- ins verschwunden und in eine graue übergegangen ist. Man giesst hierauf noch Theile Wasser zu, rührt um, lässt absetzen, giesst die Flüssigkeit vom Boden- ze ab, spült diesen noch 1—2 mal mit Wasser ab, bringt endlich die gesammte ıssigkeit in eine tubulirte kupferne Destillationsblase mit Helm und Kühlrohr n Zinn und destillirt so lange, als sich das Destillat noch merklich sauer zeigt. n Zeit zu Zeit kann etwas Wasser in die Blase nachgegossen werden, um das stansetzen von schwefelsaurem Manganoxydul zu vermeiden. Zu dem gesamm- Destillate setzt man so viel von einer abgewogenen Menge krystallisirten hlensauren Natrons zu, als zur Neutralisation erforderlich, und bestimmt dann ssen Gewicht. Die neutrale Flüssigkeit wird darauf soweit verdampft, bis ren Gewicht dem des verbrauchten kohlensauren Natrons gleichkommt. Ande- rseits verdünnt man soviel concentrirte Schwefelsäure, als dem dritten Theile des wichts des verbrauchten kohlensauren Natrons entspricht, mit gleichviel Wasser, esst die Mischung in eine weitmündige Flasche, fügt die Lösung des ameisen- uren Natrons allmälig hinzu und lässt nun das Ganze durch mehrere Tage an nem kühlen Orte stehen, damit ein grosser Theil von dem entstandenen schwefel- uren Natron herauskrystallisire. Sobald diess geschehen, lässt man die saure lüssigkeit von den Krystallen vollständig abfliessen, giesst dieselbe in eine tubu- rte Retorte, fügt dazu so viel krystallisirte schwefelsaure Magnesia, als unge- hr schwefelsaures Natron noch darin vorhanden, und destillirt hierauf aus dem andbade bis nahe zur Trockne ab. Sollte das Destillat durch eine geringe enge von schwefeliger Säure, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure verun- inigt sein, so fügt man, um die erstere Säure zu beseitigen, so viel aufgelöstes thes chromsaures Kali zu, als erforderlich, um dieselbe in Schwefelsäure über- führen, d. h. so lange, als noch eine Umwandelung der gelben Farbe in die üne erfolgt, neutralisirt dann etwa $^1/_{20}$ von der ganzen Mischung mit trockenem Bereitung von Ameisensäure.

kohlensauren Natron, mischt hierauf das Uebrige hinzu und rectificirt das Gan[z] Das Rectificat wird ein spec. Gewicht sehr nahe = 1,13 haben und enthält da[n] gegen die Hälfte reine Säure.

Aetiologie des Vorgangs.

Bei dem obigen Processe wird die Stärke zunächst in Zucker übergeführt u[nd] dieser wird dann durch den Sauerstoff des Manganhyperoxyds, welches zu Ma[n]ganoxydul reducirt wird, zu Kohlensäure, Wasser und Ameisensäure oxydi[rt]. Dieser Vorgang lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 16MnO^2 + 16HOSO^3 + Aq. =$$
$$4C^2HO^3 + 4CO^2 + 8HO + 16MnOSO^3 + Aq.$$

Die Ausbeute entspricht übrigens niemals dem durch obige Gleichung aus[ge]drückten theoretischen Resultat, bleibt vielmehr weit hinter demselben zurü[ck], weil es nicht zu vermeiden ist, dass ein grosser Theil der Ameisensäure so[fort] weiter zu Kohlensäure oxydirt werde. Der Zusatz der schwefelsauren Magne[sia] bei der Zersetzung des ameisensauren Natrons durch die Schwefelsäure hat z[um] Zwecke, durch Bildung eines leichtlöslichen Doppelsalzes die Abscheidung v[on] wasserleerem schwefelsauren Natron in der Retorte zu verhindern, welches [ein] heftiges, die Destillation gefährdendes Aufstossen veranlassen würde.

Gewinnung sehr reiner Ameisensäure.

Sehr reine Ameisensäure gewinnt man übrigens leicht durch Zersetzung d[es] nach der Methode von Löwig dargestellten Ameisenäthers (vgl. S. 253) mit W[as]ser. Es zerfällt nämlich das ameisensaure Aethyloxyd hierbei ziemlich schnell [in] Weingeist und Ameisensäure, welche durch eine fractionirte Destillation leicht v[on] einander getrennt werden können. — Hat es keine Eile, so kann man auch f[ol]genden Weg einschlagen: man verdünnt eine beliebige Menge englischer Schwef[el]säure mit dem gleichen Gewicht Wasser, leitet dann in das erkaltete Gemi[sch] Cyanwasserstoffgas bis zur Sättigung ein und stellt hierauf das mit einem Stöp[sel] nicht allzufest verschlossene Gefäss an einem abgelegenen sichern Orte bei Se[ite], bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden. Man verdünnt dann mit glei[ch] viel Wasser und destillirt aus einer tubulirten Retorte (Fig. 101) die auf Kos[ten]

Fig. 101.



des Cyanwasserstoffs erzeugte Ameisensäure ab. Der Rückstand in der Ret[orte] ist ein wässeriges Gemisch aus Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniumox[yd] und kann mannigfaltig verwerthet werden, so zur Entwickelung von Schwe[fel]wasserstoffgas, Kohlensäuregas u. dgl. Die Ameisensäurebildung unter diesen V[er]hältnissen lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$H, C^2N + HOSO^3 + 4HO + Aq. = NH^4O, SO^3 + HO, C^2HO^3 + Aq.$$

Eigenschaften.

Die concentrirteste Ameisensäure, d. h. das reine Ameisensäurehydrat, kann
zu der grössern Zersetzbarkeit der Ameisensäure nicht in gleicher Weise wie
concentrirteste Essigsäure bereitet werden. Erforderlichen Falls wird voll-
men trockenes, fein zerriebenes, ameisensaures Bleioxyd, nachdem es mit
em Glaspulver gemischt worden, in einem zu diesem Zwecke zweckmässig ein-
chteten Apparate mittelst trockenen Schwefelwasserstoffgases zersetzt, nämlich:
$, C^2HO^3 + HS = PbS + HO, C^2HO^3$, oder man lässt Chlorschwefel (SCl) auf
eisensauren Baryt, dem eine gewisse Menge Wasser zugesetzt worden, einwir-
. Der Vorgang hierbei ist folgender:

$$BaO, C^2HO^3) + 4HO + 3SCl = BaOSO^3 + 3BaCl + 2S + 4(HO, C^2HO^3).$$

reine Ameisensäurehydrat (HO, C^2HO^3 oder $HO, (H, C^2O^2)O$, d. h. Hydro-Carb-
lsäurehydrat oder Formoxylsäurehydrat) ist eine farblose, an der Luft schwach
chende Flüssigkeit von durchdringendem sauren Geruch und ätzender Wirkung
die Haut, besitzt ein spec. Gew. = 1,221 bei + 20°, krystallisirt bei 0°, sie-
bei 103°, lässt sich dann entzünden und brennt mit schwacher blauer Flamme.
eisensäureanhydrid hat noch nicht dargestellt werden können.

Durch Zusatz von Wasser zur concentrirten Ameisensäure wird deren spec.
wicht stetig vermindert. Bei einem Gehalt von 5 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. was-
leerer Säure (entsprechend 44½ % der letztern) ist das spec. Gewicht bei + 20°
1,120. Die verdünnte Ameisensäure hat mit Essigsäure von gleicher Stärke
Bezug auf äusseres Ansehen, Geruch und Geschmack die grösste Aehnlichkeit,
ilt auch mit dieser die Eigenschaft, nach vorheriger Neutralisation mit einem
kali Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung zu röthen, unterscheidet sich aber an-
erseits wesentlich davon, ausser durch das weit höhere spec. Gewicht, zunächst
h durch das Verhalten gegen Lösungen von übermangansaurem Kali, Silber-
yd- und Quecksilberoxydulsalzen, und gegen gebrannte Magnesia.

Erkennung und Nachweis der Reinheit.

Eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali (1 : 10,000) mit Essigsäure,
che frei ist von Empyreuma, versetzt, bleibt roth, wird aber durch Ameisensäure sehr
nell entfärbt; in alkali cher Lösung geht die Reduction noch weit schneller vor sich, und
ichzeitig wird Manganoxyd abgeschieden.

Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösungen, mit Essigsäure gelinde erwärmt, erleiden
ne Veränderung, während Ameisensäure unter solchen Verhältnissen sehr bald eine Ab-
eidung von Metall veranlasst.

Wird verdünnte Ameisensäure mit einem Ueberschusse von gebrannter Magnesia versetzt
l das Gemisch im Wasserbade eingetrocknet, so nimmt Weingeist aus dem Rückstande
hts auf, da ameisensaure Magnesia in Wasser wenig, in Weingeist gar nicht löslich. Essig-
re Magnesia dagegen ist in Wasser und Weingeist reichlich löslich. Man kann daher auch
ses Verfahren benutzen, um Ameisensäure auf beigemengte Essigsäure zu prüfen und auch
von zu trennen. Aehnliche Unterschiede, Lösungsmitteln gegenüber, bieten auch ameisen-
res und essigsaures Bleioxyd dar.

Ameisensäuresalze.

Die Ameisensäure bildet mit Sauerstoffbasen verbunden die Ameisensäuresalze
ales formici, Formiates), in denen der Sauerstoffgehalt der Säure das Dreifache
m Sauerstoffgehalte der Base beträgt. Sie sind in der Hitze leicht zersetzbar,
enso beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure, wobei die Ameisensäure in
asser und Kohlenoxydgas zerfällt. Mit einem Gemisch aus conc. Schwefelsäure
d Weingeist übergossen und gelinde erwärmt, entwickeln sie den Geruch nach
meisenäther, welcher von dem des Essigäthers sehr verschieden ist. In Wasser
d sie sämmtlich löslich, doch mehrentheils in geringerem Grade als die entspre-
enden Essigsäuresalze, so, wie schon erwähnt, das Magnesia- und Bleioxydsalz.
gen Eisenoxydlösung, gegen Lösungen von Silbersalzen, Quecksilberoxydulsal-
verhalten sich ameisensaure Alkalien ähnlich den essigsauren Alkalien, doch
hen die in beiden letzteren Fällen entstandenen weissen krystallinischen Nieder-
läge allmälig, rasch beim Erwärmen, in das Graue oder Grauschwarze über
rch Abscheidung von Metall. In Quecksilberchloridlösung entsteht beim Zusatze
es aufgelösten ameisensauren Salzes sofort, besonders beim Erwärmen, ein
isser Niederschlag von Quecksilberchlorür. Vorhandene freie Chlorwasserstoff-
re und grössere Mengen von Chlorkalimetallen hindern die Reaction.

Spiritus Formicarum.

Ameisensäure macht den wesentlich wirksamen Gemengtheil des Ame geistes (*Spiritus Formicarum*) aus. Derselbe wird besonders kräftig, d. h. an Ameisensäure, erhalten, wenn man 2 Th. frische Ameisen mit gleichviel sem Wasser übergiesst, das Ganze in einem Mörser zerstösst, dazu 3½ Th. ficirten Weingeist zusetzt und hierauf aus einem gläsernen Destillirappara Chlorcalciumbade 4 Th. abdestillirt. Das Destillat reagirt in Folge seines tes an Ameisensäure sauer, wird durch etwas von einer verdünnten Lösun essigsaurem Baryt nicht getrübt, wohl aber durch eine weingeistige Lösun essigsaurem Bleioxyd. Auch beim Vermischen mit Wasser wird es etwas in Folge eines geringen Gehaltes an einem eigenthümlichen ätherischen Oel

7. Essigsäure.

Wasserleer = $C^4H^3O^3$ = $\overline{A}c$ = 51
oder $(C^2H^3, C^2O^2)O$, Methylcarboxylsäureanhydrid,

Hydrat = $HO, \overline{A}c$ = 60
oder $HO, (C^2H^3, C^2O^2)O$, Methylcarboxylsäurehydrat.

Vorkommen der Essigsäure.

§ 154. Die Essigsäure, *Acidum aceticum*, hat ihren Namen Essig, dessen wesentlicher saurer Bestandtheil sie ist und aus we sie auch gewonnen wird. Zur Bereitung des Essigs werden weinge tige Flüssigkeiten verwandt, deren Weingeist unter den dazu gün Verhältnissen Sauerstoff aus der Luft aufnehmend zu Wasser und säure sich oxydirt (vgl. S. 268), welche mit dem Wasser und den ü Gemengtheilen der geistigen Flüssigkeiten gemengt eben das bildet man Essig nennt, und wovon man je nach der Art der angewandten geisthaltigen Flüssigkeiten mehrere Arten, als Weinessig, Branntwei Bieressig u. s. w. unterscheidet, in welchen aber der wesentliche der Sauerheit ein und derselbe ist. Bei der trockenen Destillatio Holzes wird unter andern Producten auch eine saure Flüssigkeit essig) gewonnen, deren saurer Gemengtheil hauptsächlich ebenfalls säure ist, aber gemengt mit vielen empyreumatischen und andern E nissen der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung von Essig.

Für den pharmaceutischen Bedarf kann ein sehr vorzüglicher Essig na gendem sehr einfachen, von Dr. C. F. Hänle veröffentlichten (N. Repe Pharmacie von A. Buchner, Bd. 10, S. 557) Verfahren dargestellt werden nehme hierzu 2 Fässchen von Eichen- oder Buchenholz, von etwa ½ Ei halt. Das erste enthält auf der vordern Seite, oberhalb in grader Richtun dem Hahn, 1—1½ Zoll vom Rande entfernt, eine Oeffnung, die als Luftloc und so gebohrt ist, dass sie ½ Zoll Durchmesser hat. Beide Fässer wer einem Keller, der des Winters warm gehalten werden kann, fest gelagert. füllt man das erste mit einem recht guten Wein- oder Branntweinessig bis Luftloch, lässt es 14 Tage ruhig liegen, damit die Poren des Holzes recht durchdrungen werden, zieht dann 3 Quart davon ab, die man in das zweite od rathsfässchen bringt, und ersetzt diese 3 Quart mit eben soviel kochenden ser, dem man 12 Unzen fuselfreien Weingeist von 80 % Tralles zugese Nach Verlauf von 14 Tagen bis 3 Wochen nimmt man wieder 3 Quart welche man zu dem in dem zweiten Fasse befindlichen giesst, und ersetz auf die eben angeführte Weise mit kochendem Wasser und Weingeist. Ma so fort, alle 14 Tage die Operation zu wiederholen. Die grössere Masse vo befördert die Umwandlung des Weingeistes, ohne dass es nöthig ist, a höhere Temperatur Rücksicht zu nehmen, wie es die Essigfabrikanten haben.

Behufs der Gewinnung reiner Essigsäure wird der Essig, am Branntweinessig oder rectificirter Holzessig, mit kohlensaurem Natro

rt, die neutrale Flüssigkeit wird bis zur Trockne verdampft und die ›ne Salzmasse in einem eisernen Kessel allmälig bis zum Schmelzen —300°) erhitzt und dabei so lange erhalten, bis eine herausgenom- Probe mit Wasser eine nach dem Filtriren farblose Flüssigkeit lie- d. h. bis alle fremdartigen Stoffe theils verflüchtigt, theils verkohlt Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Filtra- on den kohligen Theilen getrennt und darauf zur Krystallisation gebracht. s Salz, im Wesentlichen $NaO, C^4H^3O^3 + 6HO = 136$, welches im el unter dem Namen **rohes essigsaures Natron** (*Natrium aceti- rudum*) oder auch **Rothsalz**, wegen seiner Anwendung in der Krapp- rei, vorkommt, wird in pharmaceutischen Laboratorien gewöhnlich)arstellung der Essigsäure benutzt, wovon man eine minder concen- und eine concentrirteste unterscheidet.

Gewinnung von Essigsäure.

Minder concentrirte Essigsäure oder **concentrirter Essig** *m aceticum dilutum Ph. Bor., Acidum aceticum concentratum purum Ph. Austr.*). iesst in einen kurzhalsigen Destillirkolben von passender Grösse eine erkal- lischung aus 6 Th. conc. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser, schüttet dann ig 15 Th. krystallisirtes essigsaures Natron hinzu, lutirt einen Helm auf, des- erlängerte Röhre in eine passende, verhältnissmässig möglichst grosse Vor- inmündet, umgiebt den Kolben bis an den Hals mit Sand, und destillirt bei ;em Feuer so lange, als sich noch Dämpfe in dem Helme condensiren, oder s Gewicht des entleerten Destillates sehr nahe 14 Th. beträgt. Es bedarf einer Rectification; nur wenn das angewandte essigsaure Natron kochsalz- war, was allerdings meistens der Fall ist, wird das Destillat salzsäurehaltig Es muss in solchem Falle über etwas essigsaures Natron rectificirt werden, em man etwa vorhandene schwefelige Säure durch einen geringen Zusatz Auflösung von rothem chromsauren Kali beseitigt hat. Das reine Rectificat t zwischen 36 und 39 % wasserleere Essigsäure und wird daher nachträg- it soviel destillirtem Wasser verdünnt, als erforderlich, um dessen spec. ht auf 1,038 bei 15° C. zu bringen. Es enthält dann 75,35 % Wasser und % (= 29 % Essigsäurehydrat), dessen Aeq. ist folglich 207.

Concentrirter Essig.

Concentrirteste Essigsäure (*Acidum aceticum Ph. Bor., Acidum aceti- ncentratissimum Ph. Aust., Acetum radicale s. glaciale*). Eine beliebige Menge llisirtes essigsaures Natron wird in einem tarirten eisernen Kessel über ge- freien Feuer unter stetem Umrühren so lange erhitzt, bis alles Krystall- r vollständig entwichen, d. h. bis bei wiederholter Wägung des Kessels keine e Gewichtsabnahme wahrgenommen wird. 12 Th. krystallisirtes Salz liefern h. wasserleeres Salz. Das trockene Salz wird hierauf durch ein Sieb ge- en, mit dem doppelten Gewichte gepulvertem zweifach-schwefelsauren Kali

Concentrirte Essigsäure.

Fig. 102.



alpeters.) möglichst genau gemischt und die Mischung schnell in eine Retorte 102) mit etwas weitem Halse eingetragen. Vorsichtshalber kann in die Re- vor Einfüllen der Mischung, etwas unvermischtes gepulvertes zweifach-

Eisessig.

schwefelsaures Kali gegeben werden, und zwar so, dass dieses bei richtig lung der Retorte gerade zum untersten zu liegen kommt. Die Retorte, w nahe an die Biegung des Halses von der Mischung angefüllt sein kann, eine Sandkapelle gesetzt, vollständig mit Sand überdeckt und deren Hal die Wölbung einer passenden Vorlage gesenkt. Ein weiteres Lutiren ist forderlich. Die Destillation geht bei gelindem Feuer leicht von statten. gegen das Ende der Destillation bei etwas verstärktem Feuer die Trop nur langsam folgen, ist es gut, bevor man das Feuer noch mehr verstä Inhalt der Vorlage in eine tarirte etwas erwärmte Flasche auszugiessen, d Destillat durch das noch weiter Ueberdestillirende, welches leicht brenz kann, nicht verunreinigt werde. Aus dem Gewichte des Destillats lässt si gens leicht ersehen, ob die Operation noch weiter fortzusetzen oder nicht krystallisirtes oder $7^1/_4$ Th. entwässertes Salz liefern etwas über 5 Th. Dieses letztere ist gewöhnlich etwas salzsäurehaltig und ausserdem auc den Antheil der Mischung verunreinigt, welcher in dem Halse der Retorte geblieben war und durch das Ueberdestillirende herabgespült wurde. Be Reinigung prüft man das Destillat zunächst auf schwefelige Säure, beseiti falls sie vorhanden sein sollte, mittelst eines geringen Zusatzes gepulverte chromsauren Kali's, löst dann $^1/_{16}$ vom Gewichte des Destillats wasserleer saures Natron darin auf und rectificirt es aus einer tubulirten Retorte. also gewonnene reine Essigsäurehydrat wird von 12 Th. krystallisirte sehr nahe 5 Th. betragen. Der Rückstand in der Retorte, ein Gemenge au felsaurem Kali und Natron, kann in pharmaceutischen Laboratorien nicht Nutzen verwerthet werden. Man sucht ihn daher durch behutsames Sp Wasser aus der Retorte zu entfernen, was, wenn nicht unnöthiger Weise erhitzt worden, mit keiner besonderen Schwierigkeit verbunden ist. — D säurehydrat kann in Essigsäureanhydrid (wasserleere Essigsäure) übergefü den (vgl. S. 272).

Eigenschaften der Essigsäure.

§ 155. Beide, der concentrirte Essig und die concentrirtest säure, sind wasserklare farblose Flüssigkeiten von mehr oder wenig kem sauren Geruche und Geschmack. Die concentrirteste säure oder das Essigsäurehydrat, in 100 Th. 84—85 Th. säure enthaltend, erstarrt bei einer dem Frostpunkte nahen Tempe einer grossblättrigen krystallinischen Masse, daher der ältere Nam essig, *Acetum glaciale*. Sie besitzt im reinsten Zustande bei + ein spec. Gew. = 1,0514 (Landolt), geringe Temperaturunte veranlassen bedeutende Schwankungen (Mohr); sie siedet bei + 119°, entzündliche Dämpfe liefernd, ist mit ätherischen Oelen m löst auch Campher in grosser Menge auf. Für die medicinische dung kommt es übrigens auf eine absolute äusserste Concentratio an, es reicht zu diesem Zwecke eine Concentration vollkommen welcher die Säure mit ätherischen Oelen, z. B. Nelkenöl, noch m ist, und dies ist der Fall, wenn der Wassergehalt 18—19 % nic steigt. Der concentrirte Essig besitzt ein spec. Gewicht = 1, + 15° C., enthält $75^1/_3$ % Wasser und ist in Folge dieses gross sergehaltes mit ätherischen Oelen nicht mischbar. Dessen Aeq. =

Erkennung.

Die Essigsäure und der concentrirte Essig können rücksichtlich ihrer ausser durch den Geruch, auf chemischem Wege auch daran erkannt werd sie nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali beim Zusatze vo oxyd- oder Eisenchloridlösung eine tiefrothe Mischung liefern, auch bei schen und Erhitzen mit gleichviel von einem Gemische aus alkoholisirte geiste und concentrirter Schwefelsäure den lieblichen Geruch nach Essigä wickeln. Das Vorhandensein der erforderlichen Stärke kann aber bei cetrirteren Essigsäure nicht wie bei den Mineralsäuren aus dem specif. allein erkannt werden, weil die Essigsäure die anomale Erscheinung darbie bis zu einem gewissen Punkte ein Zusatz von Wasser das specifis wicht erhöht, jenseits desselben aber wieder vermindert. So besitzt eine

Aeq. Essigsäurehydrat = 60, dessen spec. Gew. bei + 20 ° C. = 1,0514 ist, Aeq. Wasser = 9 bei derselben Temperatur ein spec. Gew. = 1,0684, mit q. Wasser = 18 ein specif. Gew. = 1,0706; ein grösserer Wassergehalt be- aber dann keine grössere Verdichtung, sondern umgekehrt, denn eine Mi- g aus 1 Aeq. Hydrat und 3 Aeq. Wasser zeigt ein spec. Gewicht = 1,0686, ine Mischung aus 1 Aeq. des Hydrats und 9 Aeq. Wasser hat wiederum be spec. Gewicht wie das reine Hydrat. Bei weiterem Wasserzusatze nimmt pec. Gewicht fortdauernd ab. Für pharmaceutische Zwecke ist die oben er- e Prüfung mit Nelkenöl ausreichend. Beim concentrirten Essig dagegen das Vorhandensein der gesetzmässigen Stärke allerdings durch das spec. ht erkannt werden, aber immer unter Einhaltung der festgesetzten Tempe- noch sicherer aber mittelst der offic. Lösung von kohlensaurem Kali, deren gleich gross ist. Somit müssen gleiche Gewichtstheile beider Flüssigkeit neutrale Mischung liefern. Ermittelung des Säuregehalts.

---

ehufs der Ermittelung des Gehaltes des rohen Essigs an Essigsäure kann anderweitiger Gemengtheile das spec. Gewicht gar nicht benutzt werden, n man muss zu solchem Behufe zunächst die alkalineutralisirende Wirksam- ststellen. Von dem zum arzneilichen Gebrauche bestimmten rohen Essige gewöhnlich verlangt, dass er soviel Essigsäure enthalte, dass 2 Unzen (960) davon hinreichen, um den Kaligehalt von 1 Drachme wasserleeren kohlen- Kali's oder von 3 Drachmen des offic. *Liq. Kali carbonici* von 1,33 specif. ht bei $17\frac{1}{2}$ ° C. zu neutralisiren. Hierzu sind aber 44 Grane wasserleere äure nothwendig, denn 69 (Aeq. des kohlensauren Kali's = 207 *Kali carbo- solutum*) : 51 (Aeq. der Essigsäure) = 60 : 44. Der Medicinalessig soll folg- $\frac{1}{2}$ % Essigsäure enthalten, denn 960 : 44 = 100 : 4,5.

---

r concentrirte und der Eisessig könnten in Folge ihrer Bereitungsweise Empyreuma, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und endlich durch Me- erunreinigt sein, letzteres nämlich, wenn zur Darstellung nicht essigsaures , sondern essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) benutzt worden wäre. Prüfung auf Reinheit.

as Empyreuma tritt besonders nach der Neutralisation mit einem Alkali h hervor, und kann auch leicht mittelst einer verdünnten Lösung (1 : 10000) bermangansaurem Kali erkannt werden, welche durch empyreumafreien Essig entfärbt wird, wohl aber wenn solches vorhanden ist (die Abwesenheit von feliger Säure vorausgesetzt).

ie Schwefelsäure wird mittelst einer verdünnten Lösung von Chlorbaryum, alzsäure mittelst einer ähnlichen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nt.

alpetersäure kann gegenwärtig sein, wenn salpetersäurehaltige Schwefel- oder salpeterhaltiges zweifach-schwefelsaures Kali benutzt und das Pro- nicht über essigsaures Natron rectificirt worden ist. Behufs der Prüfung giesst twas von der Essigsäure in ein Reagensglas, fügt soviel Indiglösung hinzu, rade erforderlich, um der Säure einen Stich in das Bläuliche zu ertheilen, rwärmt — bei Anwesenheit von Salpetersäure verschwindet die Farbe.

chwefelige Säure wird mittelst chromsauren Kali's ermittelt. Man giesst esem Behufe etwas von der Säure in ein Reagensglas und fügt dann einen fen von einer verdünnten Lösung von chromsaurem Kali hinzu — bei Ab- heit von schwefeliger Säure bleibt die Mischung gelb — gegenfalls färbt sie grün.

Metalle werden mittelst Schwefelwasserstoffwassers erkannt. Zu diesem ke wird $\frac{1}{2}$—1 Unze von der Säure in einem nach geschehener Mischung zu hliessenden Glase mit dem doppelten Volum gutem Schwefelwasserstoffwasser tzt — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit irgend eine Trübung ein- — eine farbige Trübung würde auf Metalle (Blei, Kupfer), eine weisse auf efelige möglicherweise aber auch auf Zink hinweisen.

Der rohe Essig kann in ähnlicher Weise geprüft werden, doch darf man bei nicht ausser Acht lassen, dass dieser in Folge seiner Gewinnungsweise in kleine Spuren von schwefelsauren und salzsauren Salzen (Chloralkalimetalle) hält, daher durch Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd stets schwach trübt wird. Bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure und Salzsäure werden die Reactionen weit bedeutender ausfallen. Freie Schwefelsäure ermittelt ma forderlichen Falls am schnellsten mittelst der Zuckerprobe, und durchaus unz felhaft durch Destillation bis fast zur Trockene und Prüfung des Destillats einer klaren Lösung von Chlorbaryum in Chlorwasser. Freie Salzsäure erk man ebenfalls am unzweifelhaftesten durch Abdestilliren und Prüfung des D lats mit Höllensteinlösung.

Essigsäuresalze. § 156. Mit den basischen Oxyden verbindet sich die Essigsäure zu E säuresalzen (*Sales acetici, Acetates*), worin, wenn sie normal sind, in der Säure mal soviel Sauerstoff als in der Basis enthalten ist. Doch geht die Essig auch saure und basische Verbindungen ein. Die normalen Essigsäuresalze si Wasser und mehrentheils auch in Weingeist löslich; das Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz sind ausnahmsweise wenig löslich, daher auch in nicht verdünnten Lösungen von Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen durch lösungen von Essigsäuresalzen krystallinische Niederschlägen von essigsa Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz veranlasst werden, welche zwar bein wärmen verschwinden, beim Erkalten der Mischung aber wieder erscheinen, dass gleichzeitig Abscheidung von metallischem Silber oder Quecksilber ei wie es bei den Ameisensäuresalzen unter gleichen Verhältnissen der Fall ist. serdem können aber die Essigsäuresalze speciell noch an dem Verhalten conc. Schwefelsäure allein oder gegen eine Mischung dieser letztern mit glei höchst rectificirtem Weingeist, und gegen eine Auflösung von Eisenoxyd oder E chlorid erkannt werden.

Conc. Schwefelsäure auf ein Essigsäuresalz gegossen macht die Essig frei, welche nun leicht am Geruche, besonders beim Erwärmen, erkannt w kann. Eine Schwärzung des Gemisches findet nicht statt. Hatte man die Sc felsäure vorher mit Weingeist vermischt, so kommt, wenn dieses Gemisch mi Essigsäuresalz erwärmt wird, der unverkennbare Geruch nach Essigäther Vorschein.

Eine Auflösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd zur L eines Essigsäuresalzes zugesetzt, färbt dieselbe blutroth. Ein Ueberschuss einer freien Mineralsäure macht die rothe Farbe verschwinden (Unterschied den Rhodanmetallen).

Der trockenen Destillation unterworfen, werden die Essigsäuresalze mit Basis zerstört. Die Base bleibt, je nach der Art, theils kohlensauer, theils frei oder auch reducirt mit Kohle gemengt zurück. In den flüchtigen Destilla producten findet sich bei einigen ein Theil der Essigsäure unverändert vor (saures Kupferoxyd), bei andern, besonders den essigsauren alkalischen E dem essigsauren Bleioxyd, eine reichliche Menge einer eigenthümlichen neu geistigen Flüssigkeit, Brenzessiggeist oder auch Aceton genannt, un Base bleibt kohlensauer zurück (vgl. S. 271).

Gewinnung von Aceton. § 157. Das Aceton oder der Brenzessiggeist (*Spiritus pyroacetici* unter dem Namen Hasting's Naphtha als ein specifisches Heilmittel gegen röhrenschwindsucht empfohlen worden, wird daher auch zuweilen in Apot verlangt. Die Bereitung geschieht am zweckmässigsten mittelst essigsaure ryts. Man neutralisirt zu diesem Zwecke eine beliebige Menge concentrirte sigs mit kohlensaurem Baryt (welcher wieder gewonnen wird und stets wie gleicher Operation verwandt werden kann) und lässt die Lösung unter steten rühren bis zur Trockene verdunsten. Fünf Pfund concentrirter Essig werde Neutralisation etwas über $2^1/_2$ Pfund kohlensauren Baryt bedürfen und sehr 3 Pfd. trockenen essigsauren Baryt liefern. Man füllt das Pulver in einen K mit flachem Boden, welchen man in einer Sandkapelle bis zum Halse ga Sand überschüttet, und mit einem Mitscherlich'schen Kühlapparat und Vorlage verbindet. Man giebt Feuer unter die Kapelle und steigert es al

bis zum Glühen des Kapellenbodens, während dem fortdauernd eiskaltes Wasser durch den Kühlapparat hindurchfliesst. Sobald die Operation vollendet ist, lässt man erkalten, giesst dann den Inhalt der Vorlage, etwas weniger als den zehnten Theil vom angewandten concentrirten Essig betragend, in einen kleinen Kolben über, worin frisch ausgeglühete Kohle in linsengrossen Stückchen enthalten, und rectificirt aus dem Wasserbade. Das Rectificat besitzt, wenn richtig verfahren, ein spec. Gew. = 0,820 bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C. Durch nochmalige Rectification über Chlorcalcium kann es noch vollständiger entwässert werden, und besitzt dann ein spec. Gew. = 0,793 bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C. oder = 0,814 bei 0°. Aceton.

Das reine, von allem empyreumatischen Oele freie Aceton ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem geistigen Geruche und brennendem Geschmacke, siedet bei 56° C., ist mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Durch Zusatz von Chlorcalcium oder Kalihydrat zur wässerigen Lösung wird es zum Theil als eine leichte ätherische Schicht abgeschieden (Unterschied vom Holzgeist, welcher im Handel nicht selten für Aceton abgegeben wird). — Die Elementarzusammensetzung des Acetons entspricht der empirischen Formel $C^6H^6O^2$. In seinen chemischen Verhältnissen zeigt es viel Uebereinstimmendes mit Acetaldehyd, verbindet sich gleich diesem mit zweifach-schwefeligsauren Alkalien, wird beim Zutritt der Luft durch Alkalien gebräunt und giebt mit Ammoniak eine Verbindung, welche dem Aldehyd-Ammoniak ähnlich Silberoxyd reducirt. Mit wässeriger Blausäure und Salzsäure gemischt und verdunstet, liefert es als Rückstand Chlorammonium und eine der Milchsäure, welche unter ähnlichen Verhältnissen aus Acetaldehyd entsteht, sehr ähnliche Säure, Acetonsäure = $HO, C^8H^7O^5$ genannt. Es lässt sich daher das Aceton als methylirtes Acetonsäure. Acetaldehyd = $C^4{}^{H^3}_{C^2H^3}O^2$, oder, wenn Aldehyd Acetoxylhydrür = $C^4H^3O^2,H$ ist, als Acetoxylmethylür = $C^4H^3O^2, C^2H^3$ auffassen, womit auch die directe Erzeugung von Aceton durch Einwirkung von Acetoxylchlorür auf Zinkmethyl (A. Freund) übereinstimmt (vgl. S. 271), und ebenso auch das Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat, wobei die ursprüngliche Säure regenerirt und Methylwasserstoff abgeschieden wird, nämlich: $C^4H^3O^2, C^2H^3 + KOHO = KO(C^4H^3O^3,O) + H, C^2H^3$.

Diese Verhältnisse finden auch bei den übrigen Acetonen oder Ketonen überhaupt statt und charakterisiren in Verbindung mit den nachfolgenden diese Gruppe von organischen Verbindungen im Allgemeinen. Behufs deren specieller Benennung wird, wie bei der Bildung des Namen Aceton, die Stammsylbe des Säurenamens mit der Endsylbe *on* verbunden, so Butyron, Valeron, Benzon u. s. w. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig (Aceton, Butyron, Valeron), theils fest (Caprylon, Benzon); alle sind farblos, brennbar, neutral, unzersetzt flüchtigbar. Der Siedpunkt liegt um so höher, je höher sie in der Reihe stehen, und zwar beträgt bei den Ketonen der Säuren der Ameisensäurereihe die Siedpunktdifferenz für je zwei der einander am nächsten stehenden 44° C. So ist der Siedpunkt des Acetons oder Acetoxylmethylürs = 56°, des Propionons ($C^{10}H^{10}O^2$ oder $C^6H^5O^2, C^4H^5$ d. h. Propoxyläthylür) = 56 + 44 = 100°, des Butyrons ($C^{14}H^{14}O^2$ oder $C^8H^7O^2, C^6H^7$ d. h. Butoxylpropylür) = 100 + 44 = 144° u. s. w. Sie sind alle leichter als Wasser, damit mehrentheils nicht mischbar, in Weingeist und Aether löslich. Acetone im Allgemeinen.

Betreffend das Verhalten der essigsauren Alkalien beim Erhitzen mit arseniger Säure s. S. 271.

8. Buttersäure.

Wasserleer: $C^8H^7O^3$ oder $C^8H^7O^2,O$ (Butoxylsäure)
oder $(C^6H^7, C^2O^2)O$ (Propyl-Carboxylsäure) = $\overline{Bu}$ 79.

Hydrat: $HO,\overline{Bu}$ = 88.

§ 158. Die Buttersäure, *Acidum butyricum*, wurde zunächst als Entmischungsproduct des Butterfettes (Butyrin) sowohl bei der Verseifung,

Vorkommen als auch bei andern Zersetzungsvorgängen innerhalb (daher ihr Auftreten in manchen thierischen Absonderungen) und ausserhalb des Organismus, so beim Ranzigwerden der Butter, wahrgenommen, daher auch der Name. Sie ist das Oxydationsproduct des Butteralkohols ($C^8H^{10}O^2$), welcher in dem bei der Destillation der gegohrenen Runkelrübenmelassen als Nebenproduct gewonnenen Fuselöle, besonders in dem zwischen 108° und 118° C. siedenden Antheile desselben, enthalten ist, und verhält sich zu diesem wie Essigsäure zum Weinalkohol. In reichlicher Menge wird sie besonders bei der Zersetzung des milchsauren Kalkes (vgl. S. 290) in Berührung mit faulendem Käse erzeugt. Fertig gebildet findet sie sich besonders in reichlicher Menge in den Schoten von *Ceratonia Siliqua*, dem sogenannten Johannisbrote, daher sie auch mit grossem Vortheile daraus dargestellt werden kann, und zwar verfährt man dabei am zweckmässigsten nach folgender von Marsson angegebenen Methode.

und Gewinnung der Buttersäure. 8 Pfd. Johannisbrot werden zerstossen oder zerschnitten, mittelst eines Siebes von den Samen befreiet, darauf mit 20 Pfd. Wasser übergossen, 1½ Pfd. geschlemmte Kreide zugesetzt und das Gemenge etwa 3 Wochen an einem zwischen 30 und 40° C. warmen Orte hingestellt. Die ganze Masse wird hierauf mit Wasser verdünnt, aufgekocht, 1½ Pfd. mit gleichviel Wasser verdünnte engl. Schwefelsäure zugesetzt und nun aus der Blase destillirt, so lange das Destillat noch merklich sauer reagirt. Zu dem Destillate wird von einer abgewogenen Menge kryst. kohlensauren Natrons so viel zugefügt, als zur Neutralisation erforderlich, das Gewicht dann notirt und die neutrale Flüssigkeit durch Eindampfen so weit concentrirt, dass der Rückstand dem Gewichte nach ungefähr so viel beträgt, als krystallisirtes kohlensaures Natron verbraucht worden, oder etwas darüber. Man giesst die conc. Lösung des buttersauren Natrons in eine geräumige Flasche und fügt allmälig auf 3 Th. verbrauchten krystallisirten kohlensauren Natrons 2 Th. engl. Schwefelsäure hinzu, welche man vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt hat. Die Buttersäure wird abgeschieden und sammelt sich auf der Oberfläche der salzigen Flüssigkeit. Sie wird mittelst eines Hebers oder Scheidetrichters abgenommen und aus einer tubulirten Retorte rectificirt. Anfangs destillirt wasserhaltiges Buttersäurehydrat über, bis der Siedpunkt auf 160° gestiegen ist, wo nur reines Buttersäurehydrat übergeht. Die Ausbeute wird gegen 14—16 Unzen betragen, kann aber leicht verdoppelt werden, wenn zu dem Gemenge aus zerkleinertem Johannisbrote und Wasser noch 16—20 Unzen Stärkezucker zugefügt werden und die doppelte Menge Kreide genommen, im Uebrigen aber ganz in derselben Weise verfahren wird. Bei der nachherigen Destillation ist die Schwefelsäure natürlicherweise ebenfalls zu verdoppeln. Das Ferment in dem Johannisbrot ist nämlich in viel grösserer Menge vorhanden, als zur Verwandlung des Zuckers der letzteren in Buttersäure erforderlich, und es kann daher ausserdem Zucker zugefügt werden.

Eigenschaften. Das Buttersäurehydrat ist ein farbloses, wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem sauren Geruche nach Essigsäure und ranziger Butter und ätzendem sauren Geschmacke, besitzt ein spec. Gewicht = 0,976 bei 15° C., siedet bei 164° C., brennt mit hellleuchtender Flamme, ist mit Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, wird aus der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren, Salze, am vollständigsten durch Chlorcalcium als eine ölige Schicht abgeschieden.

Buttersäuresalze. Im Buttersäurehydrat kann das Hydratwasser durch basische Oxyde vertreten und so neutrale Buttersäuresalze, *Sales butyrici*, gewonnen werden. Diese sind, wenn die Base ein Alkali im weitern Sinne ist, in Wasser reichlich löslich, nicht aber wenn die Base ein Schwermetalloxyd ist, daher veranlassen auch Lösungen von buttersauren Alkalien in Lösungen von Schwermetalloxydsalzen Ni-

rschläge. So entsteht in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ein weiss-lblicher krystallinischer Niederschlag von buttersaurem Silberoxyd, der in kal-n Wasser fast unlöslich ist und beim Erhitzen 55,38 % metallisches Silber hin-rlässt (propionsaures Silberoxyd = $AgO, C^6H^5O^3$ hinterlässt $59^2/_3$ %); in Queck-lberoxydullösung entsteht ein Niederschlag, der, ähnlich dem essigsauren Queck-lberoxydul, aus glänzenden Schüppchen besteht. Der blaugrüne Niederschlag n buttersaurem Kupferoxyd ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim rkalten in achtseitigen, bläulich-grünen Prismen. Der buttersaure Kalk zeigt as vielen Kalksalzen eigenthümliche Verhalten, dass es in kaltem Wasser reich-ch, in heissem aber kaum löslich ist. — Sämmtliche Buttersäuresalze sind übri-ens leicht daran erkenntlich, dass sie mit Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, übergossen, den charakteristischen Geruch nach Buttersäure ntwickeln. Nimmt man, anstatt wässeriger, mit Weingeist verdünnte Schwefel-äure und erwärmt gelinde, so kommt der charakteristische Geruch nach Butter-äther (buttersaures Aethyloxyd) zum Vorscheine.

9. Baldriansäure.

Wasserleer: $C^{10}H^9O^3 = C^{10}H^9O^2, O$ (Valoxylsäure)
oder $(C^8H^9, C^2O^2)O$ (Butyl-Carboxylsäure) $= \overline{Bu} = 93.$

Monohydrat: $HO, C^{10}H^9O^3 = HO, \overline{Va} = 102.$

Trihydrat: $3HO, C^{10}H^9O^3 = 3HO, \overline{Va} = 120.$

§ 159. Die **Baldrian-** oder **Valeriansäure** (*Acidum valerianicum*) t von ihrem Vorkommen in der Baldrianwurzel den Namen; sie findet h ausserdem noch in manchen anderen vegetabilischen Körpern vor, so der Angelicawurzel, in den Beeren und der Rinde des Schneeballbaums *iburnum Opulus*), ferner unter den sauren Verseifungsproducten des ranes von *Delphinus globiceps* und in manchen thierischen Excreten. Sie tsteht bei der Fäulniss des Kaseins, daher ihr Vorkommen in altem ise, ferner bei der Destillation albuminöser Stoffe überhaupt mit Schwe-lsäure und chromsauren Kali, endlich bei der Oxydation des Amylalko-ls (vgl. S. 238), zu welchem sie in derselben Beziehung steht, wie die sigsäure zum Weinalkohol. Sie ist in neuerer Zeit in Verbindung mit nk- und Wismuthoxyd, mit Magnesia, Chinin u. s. w. als Arzneimittel, d ebenso auch in Verbindung mit Aethyl- und Amyloxyd als Parfüm in nwendung gekommen und wird zu diesem Zwecke in pharmaceutischen aboratorien bereitet. Als Material dazu dient vorzugsweise der Theil es Kartoffelfuselöls, welcher bei der Rectification des rohen Fuselöls wischen 130 und 135° überdestillirt und im Wesentlichen aus Amyl-lkohol, im Handel auch Amyloxydhydrat genannt, besteht. Man verfährt olgendermaassen: Vorkommen

6 Pfd. englische Schwefelsäure werden allmälig und unter jedesmaligem Um-schütteln oder Umrühren in 4 Pfd. gereinigtes Fuselöl eingetragen, wobei man, um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, das Mischungsgefäss mit kaltem Wasser umgiebt, und die fertige Mischung durch 24 Stunden bei Seite gestellt, damit die Verwandlung des Amylalkohols in mit Wasser mischbares saures schwe-felsaures Amyloxyd sich vollende. Anderseits werden 9 Pfd. rothes chromsaures Kali zu einem groben Pulver zerstossen und in einem geräumigen irdenen Topfe mit der zehnfachen Menge heissen Wassers übergossen und durch Umrühren mit einem hölzernen Stabe die Lösung befördert. Hierauf wird zu der erstern Mi-schung, nachdem [illegible] bereits erwähnt, durch 24 Stunden sich selbst überlas-en gewesen, so [illegible] Vermischen einer kleinen Probe mit Wasser kein Oel und künstliche Darstellung der Baldriansäure.

sich mehr abscheidet, noch ein erkaltetes Gemenge aus abermals 6 Pfd. engl Schwefelsäure und ebensoviel Wasser zugesetzt und dieses Gemisch nun in dünnen Strahle unter stetem Umrühren in die Lösung des chromsauren Kal getragen. Vorsorglich stellt man den Topf innerhalb eines geräumigen höl Gefässes, um durch Umgeben mit kaltem Wasser eine etwaige zu starke Erh abzuwehren. Das Rühren aber wird so lange fortgesetzt, bis die gelbe Farbe d misches vollständig verschwunden und in eine grüne übergegangen ist. dieses erreicht, giesst man das Ganze in eine geräumige kupferne Destilli fügt noch 40—50 Pfund Wasser zu, setzt den Helm auf, lutirt die Fugen u stillirt so lange ab, als das Destillat noch erheblich sauer reagirt, währen nöthigenfalls zeitweise Wasser in die Blase nachgiesst.

Gewinnung von Baldriansäure.

Zu diesem sauren Destillat fügt man nun, ohne vorher das aufschwimme davon zu trennen, so lange von einer abgewogenen Menge einer conc. wäs Lösung von kohlensaurem Natron zu, bis es schwach alkalisch reagirt, und wie viel von kohlensaurem Natron zu diesem Zwecke erforderlich geweser trennt hierauf zunächst mittelst eines Hebers, dessen einen Schenkel man wässerige Lösung bis auf den Grund einsenkt, und darauf mittelst eines S trichters die ölige Flüssigkeit von der wässerigen und lässt diese so we dampfen, bis der Rückstand dem Gewichte nach ungefähr dem anderthalb Gewichte des aufgewandten krystallisirten kohlensauren Natrons entspricht giesst die Flüssigkeit in eine geräumige weitmündige Flasche und fügt be und allmälig $^2/_3$ vom Gewichte des verbrauchten kohlensauren Natrons en Schwefelsäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, hinz hierdurch abgeschiedene Baldriansäure sammelt sich oberhalb der Salzlösun wird mittelst eines Scheidetrichters abgeschieden und aus einer tubulirten I im Sandbade rectificirt. Anfangs destillirt bei einer 130° wenig überstei Temperatur Wasser und Baldriansäure über, welche sich in der gut abgel Vorlage in zwei Schichten scheiden. Allmälig steigt aber der Siedpunkt, b lich bei 170° oder wenig darüber reine einfach-gewässerte Baldriansäure (I übergeht.

Der Vorgang bei diesem Processe lässt sich durch folgende Gleichung schaulichen:

$$\overbrace{3(C^{10}H^{12}O^{2})}^{264,4} + \overbrace{4(KO\,2CrO^{3})}^{588} + \overbrace{16HO\,SO^{3}}^{800} + Aq. =$$
$$3(C^{10}H^{9}O^{3}) + 4(KO\,Cr^{2}O^{3}\,4SO^{3}) + Aq.$$

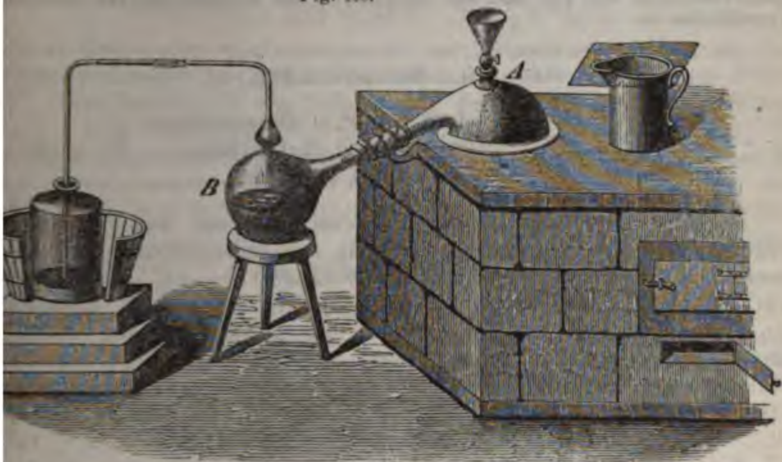
Der Amylalkohol wird aber allerdings zunächst in saures schwefelsaures oxyd übergeführt, nämlich: $3C^{10}H^{12}O^{2} + 9HO\,SO^{3} = 3(HO, C^{10}H^{11}O\,2S$ $3(3HO, SO^{3})$, und dieses, welches mit Wasser mischbar ist, unterliegt oxydirenden Einwirkung der durch die Schwefelsäure frei gemachten Chro welche zu Chromoxyd reducirt wird. Brächte man das Gemisch aus Amyl und Schwefelsäure ohne vorgängige Digestion unmittelbar in die Lösu chromsauren Kalis ein, so würde ein grosser Theil des Amylalkohols unve sich abscheiden und der Oxydation entgehen.

Baldrianaldehyd.

Der ölige Antheil des Destillats, welcher vom kohlensauren Natron nic genommen wird, ist ein Gemisch aus baldriansaurem Amyloxyd und B aldehyd, welche durch eine fractionirte Destillation leicht von einander g werden können, da, wiewohl beide procentisch gleich zusammengesetzt, d drianaldehyd noch unter 100°, das baldriansaure Amyloxyd aber erst b 190° siedet. Das Gemisch selbst oder eine Auflösung desselben in W kommt zuweilen im Handel vor unter dem Namen Ananasäther, wegen ananasähnlichen Geruches. Findet es unter letzterem Namen keinen Abs kann es bis zur nächsten Operation aufbewahrt und bei der Verwendu halb oder $^2/_3$ soviel Amyalalkohol in Rechnung gebracht werden. — Der stand in der Blase ist eine grüne Lösung von schwefelsaurem Kali und sc saurem Chromoxyd, woraus nach längerer Zeit violette Krystalle von so tem Chromalaun ($KO\,Cr^{2}O^{3}\,4SO^{3}\,24HO$) anschiessen. Die Flüssigkeit kan unmittelbar zur Darstellung von Chromoxyd benutzt werden.

ei Arbeit in kleinerem Maassstabe oder wenn man den Gebrauch der kupfer-
estillirblase, welche allerdings nicht unerheblich angegriffen wird, vermeiden
kann behufs der Gewinnung von Baldriansäure auch folgendermaassen ver-
werden: Man bereitet zunächst eine Mischung aus 1 Pfund gereinigtem
l und $1^1/_2$ Pfd. engl. Schwefelsäure, stellt diese durch 24 Stunden bei Seite
gt dann eine erkaltete Mischung aus je 2 Pfd. englischer Schwefelsäure und
r hinzu. Andererseits werden in die im Sandbade befindliche tubulirte Re-
A (Fig. 103), welche mit einer geräumigen, ebenfalls tubulirten Vorlage *B*

Fig. 103.



Bereitung von Baldriansäure.

icht verbunden ist, die wiederum mit einer mit kaltem Wasser umgebenen
che *C* in Verbindung steht, durch den Tubus zunächst $4^1/_2$ Pfd. warmes Was-
dann $2^1/_4$ Pfd. zerstossenes zweifach-chromsaures Kali eingetragen, der In-
bis nahe zum Kochen erhitzt und darauf durch einen in den Tubus mittelst
durchbohrten Korkes befestigten, mit einem Hahne versehenen Trichter das
erwähnte Gemisch aus saurem schwefelsauren Amyloxyd und gewässerter
wefelsäure in einem dünnen Strahle einfliessen gelassen, so dass der Inhalt der
orte nicht aus dem Sieden kommt. In der Vorlage sammelt sich das aus zwei
ichten, einer öligen und einer wässerigen, bestehende Destillat, ein Theil da-
auch in der abgekühlten Flasche *C*, worin man etwas Wasser vorgeschlagen,
dass das Rohr innerhalb dieses ausmündet. Nachdem alle saure Mischung aus-
lossen, stellt man die Flasche *C* etwas niedriger, so dass das Rohr ausserhalb
Flüssigkeit ausmündet, und lässt bei ununterbrochenem Sieden noch eine Zeit
g mehrere Pfund warmes Wasser in gleicher Weise in die Retorte nachfliessen,
hierdurch alle Baldriansäure überzutreiben. Man lässt dann erkalten, nimmt
Apparat auseinander und verfährt mit den vermischten Destillaten wie im
rhergehenden. Den Rückstand in der Retorte giesst man in ein passendes Ge-
, verdünnt mit einer angemessenen Menge heissen Wassers und stellt zur Bil-
g von Alaunkrystallen durch mehrere Wochen oder noch länger bei Seite.

Eigenschaften und Constitution der Baldriansäure.

Die concentrirteste Baldriansäure = $HO, C^{10}H^9O^3$ ist eine farblose
ge Flüssigkeit von stark saurem baldrianähnlichen Geruche und Ge-
macke, einem spec. Gew. = 0,9313 bei + 20° C. oder 0,955 bei 0°,
det bei 175°, wird bei — 21° noch nicht fest, ist mit Aether, Wein-
ist und Essigsäure mischbar, löst sich in 30 Th. Wasser und nimmt
lbst $^1/_5$ ihres Gewichts = 2 Aeq. Wasser auf, ohne ihre ölige Be-
haffenheit zu verlieren. Diese Säure ist nun Baldriansäuretrihydrat und
ren Aeq. = 120. In ähnlicher Weise wie Essigsäure und Buttersäure
at Gerhardt die Baldriansäure ebenfalls wasserfrei dargestellt (vgl. S. 272).

Die Baldriansäuresalze (*Sales valerianici*) riechen in grösserem ringerem Grade der Säure ähnlich, sind meist in Wasser und Weing (das Zinksalz ist wenig, das Quecksilberoxydul- und das Silberoxy weniger löslich), krystallisirbar, entwickeln beim Uebergiessen mit eine ten Mineralsäure in sehr wahrnehmbarer Weise den Geruch der Bal welche als eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche sich abscheidet. man ein baldriansaures Salz mit einem Gemenge aus concentrirter Sch und Weingeist, erwärmt gelinde im Wasserbade und verdünnt dann m so scheidet sich auf der Oberfläche baldriansaures Aethyloxyd ab, des charakteristisch und von dem des essigsauren und buttersauren Aethyl verschieden ist.

10. Benzoësäure.

Wasserleer: $C^{14}H^5O^3$ oder $C^{14}H^5O^2, O$ (Benzoxylsäure)
oder: $(C^{12}H^5, C^2O^2) O$ (Phenyl-Carboxylsäure) $= \overline{B}z =$ 1
Hydrat $= HO, \overline{B}z = 122$.

Vorkommen der Benzoësäure.

§ 160. Die Benzoësäure (*Acidum benzoicum*) kommt in vegetabilischen Producten, besonders in den sogenannten natürli samen, in grösster Menge aber im Benzoëharz (10—15 %) ferti vor, daher auch der Name. Sehr häufig tritt sie auf als Entn product organischer Körper, so bei der Destillation von al Stoffen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder chr Kali, bei der Einwirkung ähnlicher oxydirender Agentien auf Zi ätherisches Zimmtöl und ätherisches Mandelöl. Das letztere ha blausäuerten Zustande die Zusammensetzung $C^{14}H^6O^2$ oder $C^{14}H^5O^2, H$, d. h. es ist Benzaldehyd oder Benzoxylhydrür, u sich zur Benzoësäure wie Acetaldehyd oder Acetoxylhydrür zur E Mit der Luft in Berührung, oder auch unter anderen oxydire flüssen nimmt es, wie jenes, 2 Aequivalente Sauerstoff auf und v sich in Benzoesäurehydrat, nämlich: $C^{14}H^5O^2, H + 2O = HO, (C^{1}$ Wird dasselbe Oel mit einer Lösung von Kalihydrat in Weingeist so entsteht neben benzoësaurem Kali eine ölige Flüssigkeit vo sammensetzung $C^{14}H^8O^2$, welche zur Benzoësäure sich verhält alkohol zur Essigsäure. Es ist Benzylalkohol, dessen Entstehung Benzylaldehyd unter den eben beschriebenen Verhältnissen si nachstehende Gleichung veranschaulichen lässt:

$$2 C^{14}H^6O^2 + KOHO = KO, C^{14}H^5O^3 + C^{14}H^8O^2.$$

Durch wasserleere Borsäure kann der Benzylalkohol in Be oder Benzyloxyd $= C^{14}H^7O$ übergeführt werden. Letzterer Verbindung mit Zimmtsäure als zimmtsaures Benzyloxyd den flü Gemengtheil (das sogenannte Cinnamein) des Perubalsams aus.

Im thierischen Organismus kommt die Benzoësäure vorzug der Form von Hippursäure (vgl. unten) vor, daher sie auch i aus dem solche Säure in beträchtlicher Menge enthaltenden P (daher der Name) und ebenso auch aus Kuhharn abgeschieden unter dem Namen Benzoësäure aus Harn in den Handel ko hufs der Verwendung in der Fabrication der Anilinfarben. Di unterscheidet sich wesentlich nur durch den derselben hartnäcki genden Harngeruch von der aus Benzoëharz gewonnenen Säure durch einen Rückhalt an ätherischem Oele höchst angenehm nac

ht. Durch Behandlung mit mässig concentrirter Salpetersäure oder wefelsäure kann das eine und das andere riechende Princip zerstört eine vollkommen geruchlose Säure gewonnen werden. Ueber den rung der thierischen Benzoësäure dürfte die in neuerer Zeit gelun- Ueberführung der im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Chinasäure ermassen einen Aufschluss gewähren. Die Chinasäure (vgl. § 178) $^{14}H^{12}O^{12}$ wird in der That durch Einwirkung einer concentrirten ng von Iodwasserstoffsäure zu Benzoësäure reducirt, nämlich: Entstehung von Benzoësäure.

$$C^{14}H^{12}O^{12} + 2HI = 8HO + 2I + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Noch eine andere Erzeugungsweise der Benzoësäure, welche zur Zeit eine praktische Anwendung im Grossen erfährt, ist die aus Phtal- . Diese letztere ist ein Abkömmling des Naphtalins, aus welchem ach dessen vorgängiger Verwandlung in Naphtalinchlorid ($C^{20}H^{8},Cl^{2}$) Behandlung mit Salpetersäure erzeugt wird. Es ist eine zweibasische , deren Zusammensetzung den Verhältnissen 2 HO, $C^{16}H^{4}O^{6}$ ent- t. Wird nun das Kalksalz dieser Säure mit Kalkhydrat gemengt bschluss der Luft auf 330—350° erhitzt, so entstehen kohlensaurer und benzoësaurer Kalk, nämlich:

$$2CaO, C^{16}H^{4}O^{6} + CaOHO = 2CaOCO^{2} + CaO, C^{14}H^{5}O^{3}.$$

ehufs der medicinischen Verwendung wird in den pharmaceutischen Labo- en die Benzoësäure ausschliesslich durch Abscheidung aus dem Benzoëharz nen, und zwar entweder auf trockenem oder auf nassem Wege.

Fig. 104.



. Auf trockenem Wege: Grob vertes und durch Absieben von Holz- befreites Benzoëharz wird für sich, mit gleichviel grobem kalkfreien gemengt, in einem runden Grapen usseisen oder Eisenblech mit niedern ungen ausgebreitet. Ueber die Mün- desselben wird ein Blatt lockeres papier oder Musselin ausgespannt arüber ein aus Pappe construirter gestülpt, der an dem Rande des ens mit Bindfaden sorgfältig festge- n wird. Das beschickte Gefäss wird ine eiserne Platte mit etwas unterge- tem feinen Sande gestellt und durch les Feuer mehrere Stunden lang er- Die Dämpfe der sublimirenden ësäure gehen mit Leichtigkeit durch Poren des Papiers oder des Musse- nd verdichten sich krystallinisch in Hute, in dessen Deckel ein Glasrohr racht ist, welches durch einen Kork verschlossen wird, sobald Dämpfe szuströmen beginnen. Man erhält iese Weise jedoch nur $^{1}/_{4}$, höchstens $^{1}/_{3}$ von der im Harz enthaltenen Säure. Gewinnung aus Benzoëharz auf trockenem Wege.

. Auf nassem Wege (nach Bucholz): Man löst gröblich gepulvertes ëharz in der dreifachen Menge Weingeist von 80 %, filtrirt die Lösung, t den Rückstand noch mit dem vierten Theile des zur Lösung verwandten eistes von demselben Gehalte aus, giesst das Ganze in eine Destillir- von passender Grösse, versetzt hierauf unter fortwährendem Umrühren mit hölzernen Stabe mit einer Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Na- n der doppelten Menge Wasser bis zur wahrnehmbaren alkalischen Reaction, Gewinnung auf nassem Wege.

Bereitung der Benzoësäure nach Bucholz.

fügt dann noch soviel Wasser hinzu, als man Weingeist zur Lösung des H
verwandt, und destillirt bei mässiger Wärme den Weingeist ab. Man lässt
auf erkalten, giesst die wässerige Flüssigkeit, welche benzoësaures Natr
Lösung enthält, von dem am Boden der Blase abgelagerten Harze ab und w
letztere noch mit etwas heissem Wasser aus. Die vereinigten Flüssigkeiten w
soweit verdunstet oder eingekocht, bis das Gewicht des Rückstandes nahehin
Gewichte des verbrauchten Harzes gleichkommt, darauf erkalten gelassen, in
geräumigen Topf oder Napf filtrirt und allmälig $^1/_8$ soviel englische Schwefel
als krystallisirtes kohlensaures Natron zur Entsäuerung des Harzes ver
wurde, und welche man vorher mit der doppelten Menge Wassers verdünnt,
Umrühren zugefügt. Nach einiger Zeit wird die ausgeschiedene Säure in
leinenen Seihetuche gesammelt, nach dem Abtropfen mit etwas kaltem W
ausgesüsst, darauf ausgepresst und getrocknet. Die getrocknete rohe S
welche noch mit etwas Harz und wohl auch einer geringen Menge schwefels
Natrons verunreinigt ist, wird entweder durch Sublimation in der oben bes
benen Weise, wobei man jedoch anstatt des eisernen Grapens besser einen s
aus Porcellan benutzt, oder durch Auflösen in siedendem Wasser und Kry
sirenlassen gereinigt. Um Letzteres auszuführen, erhitzt man in einem mehr
als weiten Porcellantopfe mit Henkel und Ausguss 30 Theile reines Wass
nahe zum Sieden, trägt dann unter Umrühren mit einem Glas- oder Porcella
1 Theil von der vorher fein zerriebenen Säure ein, bedeckt nach gesch
Lösung den Topf mit einer flachen Porcellanschaale, den Boden nach unten
noch eine Weile an demselben warmen Orte stehen und giesst dann den Inl
einen vorher erwärmten Topf, worüber ein Seihetuch von gebleichter etwas d
Leinwand überspannt ist. Nach völligem Erkalten wird die auskrystallisirte
in einem ähnlichen Seihetuche gesammelt, mit wenig destillirtem Wasser
süsst und dann in einem Spahnsiebe über Fliesspapier ausgebreitet getro
Die Mutterlauge und das Aussüsswasser wird in den Porcellantopf zurückge
von Neuem erhitzt, rohe Säure eingetragen u. s. w., und dieses so lange w
holt, bis die zur Reinigung zu verwendende Säure aufgebraucht ist.

Man erhält auf diesem Wege eine viel bedeutendere Ausbeute an Benzo
als auf trockenem Wege, auch kann das ausgeschiedene Harz zu Räucherw
vollkommen gut verwandt werden. Der durch Destillation wieder gew
Weingeist ist ebenfalls zu vielen Zwecken, wo der Benzoëgeruch nicht in B
kommt, verwendbar. Weil aber gegenwärtig nicht selten Benzoëharz i
Handel kommt, dessen Säure nicht einfache Benzoësäure, sondern Zimm
(acetylirte Benzoësäure) ist, so erscheint es allerdings nothwendig, das zur
gewinnung zu verwendende Benzoëharz zuvor qualitativ zu prüfen. Di
schieht auf die Weise, dass man eine kleine Probe (etwa 100 Grane oder 5 G
davon zerreibt, mit etwas dünner Kalkmilch kocht, heiss filtrirt, das Filtra
mit Salzsäure ansäuert und schliesslich mit einer Lösung von übermangans
Kali versetzt. Bei Gegenwart von Zimmtsäure ist sofort der charakteri
Geruch nach ätherischem Mandelöl sehr deutlich wahrnehmbar (vgl. S. 310

Eigenschaften der Benzoësäure.

§ 161. Die sublimirte Benzoësäure (*Flores Benzoës*) erschei
weissen oder nur sehr wenig gelblich gefärbten, voluminösen, schu
oder nadelförmigen Krystallen, riecht angenehm nach Benzoë und
einen süsslichscharfen brennenden Geschmack. Sie ist bei gewöhn
Temperatur an der Luft unveränderlich, beginnt aber schon bei
dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur zu verdampfen, sc
bei 122°, einem Fette ähnlich, zu einer farblosen Flüssigkeit (Unter
von der Hippursäure), und erstarrt beim Erkalten strahlig-krystalli
bei 145° C. verdampft sie in reichlicher Menge, und kommt bei nahe
ins Kochen. Die Dämpfe reitzen die Augen zu Thränen und e
starken Husten. An der Luft erhitzt, fangen die Dämpfe leicht
und die Säure verbrennt dann mit leuchtender und stark russender Fl
ohne Rückstand. Von kaltem Wasser wird die Benzoësäure nur
wenig (1 Unze Wasser von 15° C. kaum 1 Gran), von kochende

gegen in sehr reichlicher Menge ($^1/_{25}$) gelöst. Die warme wässerige Lösung lässt beim Zusatze einer Lösung von übermangansaurem Kali keinen Geruch nach ätherischem Mandelöl wahrnehmen (Unterschied von der Zimmtsäure), färbt sich auch beim Zusatze von wenig verdünnter Eisenoxydlösung nicht blau (Unterschied von der Salicylsäure). Sie ist auch in Weingeist, Aether und Terpentinöl und in verdünntem Salmiakgeist in reichlicher Menge löslich. Wird die letztere Lösung so bereitet, dass das Ammoniak nur noch sehr wenig vorherrscht, und zu derselben dann etwas verdünnte Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung zugefügt, so entsteht alsbald ein voluminöser blassröthlichgelber Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd, an dessen Stelle beim Zusatz von Salzsäure ein weisser (Benzoësäure) zum Vorschein kommt, der beim Schütteln mit Aether verschwindet. — Diese Verhältnisse sind vollkommen ausreichend, um die Benzoësäure als solche zu erkennen und auch von ihrer Reinheit sich zu überzeugen.

Benzoësäureanhydrid. Sowohl die durch Sublimation, als auch die auf nassem Wege gewonnene krystallisirte Benzoësäure enthält 1 Aequivalent Hydratwasser, doch kann sie, in ähnlicher Weise wie z. B. die Essigsäure, nach vorgängiger Ueberführung in Benzoxylchlorid ($C^{14}H^5O^2, Cl$) auch wasserleer (Benzoësäureanhydrid) gewonnen werden, wonach sich für die Benzoësäure eine ähnliche nähere chemische Constitution herausstellt (vgl. S. 273). Neuerdings ist es auch gelungen, mittelst Natriumamalgams das Benzoxyl aus dem Benzoxylchlorid abzuscheiden und für sich darzustellen (Brigel). Es ist ein krystallisirbarer Körper, schmilzt bei 90° C. und sublimirt dann unverändert. Giebt mit kochender weingeistiger Kalihydratlösung als Endproducte Benzoësäure und Benzalkohol.

Benzoësäuresalze. In den Benzoësäuresalzen (*Sales benzoici*, *Benzoates*) ist das Hydratwasser durch basische Oxyde vertreten. Die Benzoësäuresalze sind mehrentheils krystallisirbar, in Wasser und Weingeist löslich (Ausnahme z. B. das Eisenoxydsalz). Wird die wässerige Lösung eines in Wasser löslichen Benzoësäuresalzes mit etwas officineller Salpetersäure versetzt, so wird dadurch die Benzoësäure in Gestalt eines weissen krystallinischen Breies abgeschieden. Setzt man nun Aether hinzu und schüttelt, so nimmt letzterer die Benzoësäure auf und es entstehen zwei klare Flüssigkeitsschichten. Die Lösung eines benzoësauren Alkali's verhält sich gegen Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung, Salzsäure und Aether, wie oben von der Lösung der Benzoësäure in verdünntem Salmiakgeist angegeben.

Substituirte Benzoësäure. Concentrirte Schwefelsäure und mässig concentrirte Salpetersäure lösen Benzoësäure auf, ohne sie zu verändern. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Säure wieder abgeschieden. Durch wasserleere Schwefelsäure dagegen wird sie in Benzoëschwefelsäure (sulfoxylirte Benzoëschwefelsäure = $2\,HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{SO_2}O^2, SO^3$), durch concentrirteste Salpetersäure in nitrirte Benzoësäure ($HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NO_4}O^3$) übergeführt, aus welch letzterer Amido-Benzoësäure ($HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NH_2}O^3$) erzeugt werden kann (vgl. S. 277). Nicht minder kann die Benzoësäure auch chlorirt und bromirt werden.

Werden Benzoësäurehydrat und Amidoessigsäurehydrat (Glycocoll) zu gleichen Aequivalenten in verschlossenem Glasrohre längere Zeit bis auf 160° erhitzt, so entsteht, unter Ausscheidung von 2 HO, Benzoësäurehydrat, worin im Radical 1 Aequivalent Wasserstoff durch Amidacetoxyd ($C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{NH_2}O^2$) substituirt ist, nämlich $C^{14}H^6O^4 + C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{NH_2}O^4 = 2\,HO + HO, C^{14}H^4(C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{NH_2}O^2)\,O^3$, also amidacet-

oxylirte Benzoësäure. Es ist aber dies dieselbe Säure, welche sich in reichl
Menge im Harn der Herbivoren vorfindet, und **Hippursäure** genannt wird,
sie zuerst im Pferdeharn aufgefunden wurde. Sie ist auch die Form, in we
vom Menschen genossene Benzoësäure durch den Harn wieder abgeschieden

Hippursäure.

Die Hippursäure wird, wie schon erwähnt, als Material zur Darstellung
Benzoësäure benutzt. Behufs ihrer Gewinnung als Educt wird frischer Pf
harn oder Kuhharn mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, einige Augenb
gekocht, colirt, die klare Flüssigkeit je nach der Concentration auf $^1/_6 — ^1/_{12}$
gedampft und darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch die Hippursäure, w
in kaltem Wasser wenig löslich ist, krystallinisch gefällt wird. Der Niedersc
wird in einem Seihetuche gesammelt, ausgepresst, darauf in der gleichen M
Wasser vertheilt, mit $^1/_6$ Salpetersäure von 1,36 specifischem Gewicht ver
damit 24 Stunden in Berührung gelassen, darauf von Neuem auf das Seihe
gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen, ausgepresst, in kochendem Wa
gelöst und die Lösung dann zum Erkalten hingestellt (**Hutstein**). Die Hip
säure krystallisirt heraus.

Die reine Hippursäure krystallisirt in rhombischen Prismen, die gewöhn
als dicke Nadeln erscheinen. Bei gelindem Erwärmen in einem Reagircyli
schmelzen die Krystalle zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erka
zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Stärker erhitzt tritt Zersetzung ein
entweichen mannigfaltige Zersetzungsproducte und eine poröse Kohle bleibt
rück. Von kaltem Wasser bedarf die Hippursäure an 600 Theile zur Lös
von kochendem viel weniger, vom Weingeist wird sie reichlich gelöst, weit w
ger vom Aether, daher man auch mittelst Aether beigemengte Benzoësäure
aus entfernen kann, indem man nämlich zu diesem Behufe die Säure mit e
kaltem Wasser übergiesst, darauf Aether zusetzt und schüttelt. Die Benzoës
geht in den Aether über. — In Berührung mit faulenden Stoffen und ebenso b
Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird die Hippursäure zersetzt. Sie zer
unter Aufnahme von 2 Aequivalenten Wasserelemente in Glycocoll (Amidoe
säure) und Benzoësäure, d. h. die beiden Körper, aus deren wechselseitiger
wirkung sie auch producirt werden kann, daher sich auch im gefaulten Harn
letztere Säure vorfindet. Behufs der Gewinnung von Benzoësäure aus Thierl
wird gewöhnlich die in der oben beschriebenen Weise gewonnene rohe Lös
von hippursaurem Kalk siedendheiss mit einem Ueberschuss von roher Salzs
versetzt, eingekocht und dann erkalten gelassen. Das beim Erkalten herausk
stallisirende ist Benzoësäure, welche durch Auflösen in concentrirter Schwefels
und nachherige Ausfällung durch Wasser gereinigt werden kann.

Glycocoll.

Das zweite Spaltungsproduct der Hippursäure, das **Glycocoll** (Leims
Leimzucker) wurde zuerst von **Braconnot** als Entmischungsproduct des Le
bei dessen Behandlung mit mässig verdünnter Schwefelsäure in der Siede
entdeckt und in Bezug auf diesen Ursprung und wegen des süssen Geschma
mit obigem Namen belegt. Von dessen Entstehung aus bromirter Essigsäure
hierauf sich beziehender rationeller Benennung: Amidoessigsäure ($HO,C^4\frac{H^2}{NH^2}O^3$, h
romer mit salpetrigsaurem Aethyloxyd = C^4H^5O,NO^3) ist S. 277 Erwähnung
schehen. Um es aus Hippursäure zu gewinnen, kocht man diese längere Zeit
concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung fast bis zur Trockne ein, nimmt
Rückstand mit kaltem Wasser auf, wobei die meiste Benzoësäure zurückbl
und das Glycocoll als salzsaure Verbindung in die Lösung übergeht. Man dige
die Lösung mit Bleioxydhydrat, wodurch unlösliches basisches Chlorblei ents
und das Glycocoll gelöst bleibt, aber bleioxydhaltig. Aus der filtrirten Lös
wird das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, worauf beim Eindampfen
Glycocoll in harten durchsichtigen farblosen Krystallen erhalten wird. Es ist
ruchlos, schmeckt süss, löst sich reichlich in Wasser, weniger in wässerig
Weingeist, fast gar nicht in wasserfreiem Weingeist und Aether. Es ist, wie
Amidosäuren überhaupt, amphoterisch, geht mit Basen, Säuren und Salzen V
bindungen in bestimmten Verhältnissen ein, wird durch salpetrige Säure in Was
Stickstoff und Glycollsäurehydrat (Oxyessigsäure) zerlegt, nämlich: $HO,C^4\frac{H^2}{NH}$

= HO + 2N + $HO,C^4H^3O^5$, und verhält sich somit in letzter Beziehung
collamid (d. h. glycollsaures Ammoniumoxyd minus 2HO oder $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{(C^4H^3O^4)}$).
ber mit letzterem keineswegs identisch, sondern heteromer, wie besonders
em Verhalten gegen Kalilösung hervorgeht, wodurch Glycollamid so leicht
llsaures Kali und Ammoniak übergeführt wird, was mit dem Glycocoll
r Fall ist.

---

rden, anstatt Benzoësäurehydrat und Amidoessigsäurehydrat, umgekehrt
rehydrat und Amidobenzoësäurehydrat ($HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NH^2}O^3$) auf 160° erhitzt,
ht unter Ausscheiden von 2HO eine mit der Hippursäure heteromere Säure,

$$HO, C^4H^2(C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NH^2}O^2)O^3,$$

dobenzoxylirte Essigsäure. (G. C. Foster).

---

den Benzaldehyd (Benzoxylhydrür = $C^{14}H^5O^2, H$) und Acetoxylchlorid
, Cl) zu gleichen Aequivalenten in verschlossenen Röhren längere Zeit auf
0° erhitzt, so setzen sie sich um in HCl und $HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{C^4H^3}O^3$ (Bertag-
. h. acetylirte Benzoësäure, worin 1 Aequivalent H im Radical durch 1
lent Acetyl = C^4H^3 (oder Methyloxalyl = C^2H^3, ϴ) substituirt ist. Der-
folg tritt ein, wenn benzoësaurer Baryt mit Acetylchlorür erhitzt wird
: $BaO, C^{14}H^5O^3 + C^4H^3, Cl = BaCl + HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{C^4H^3}O^3$). Das Chlorace-
t (isomer mit gechlortem Aethylen = $C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{Cl}$) ist von Harnitz-Har-
dargestellt worden durch Wechselwirkung zwischen Chlorkohlensäuregas
aldehyddampf (nämlich $2C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Cl} + C^4H^3O^2, H = HCl + 2CO^2 + C^4H^3, Cl$).
tylirte Benzoësäure oder Acetobenzoësäure bei möglichst niedrigster Tempe-
t schmelzendem Kalihydrat behandelt, so entstehen unter Wasserstoffgas-
lung essigsaures und benzoësaures Kali, nämlich:

$$HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{C^4H^3}O^3 + 2KOHO = 4H + KO\overline{A}c + KO\overline{B}z.$$

Acetobenzoësäure ist aber identisch mit der im ätherischen Zimmtöl ent- Identisch mit Zimmtsäure.
, oder durch Oxydation daraus gewonnenen Zimmtsäure, deren empi-
ormel $HO, C^{18}H^7O^3$ ist und deren rationelle Constitution als acetylirte
äure in obigen synthetischen und analytischen Verhältnissen ihre Begrün-
det. Das säurefreie ätherische Zimmtöl ist $C^{18}H^8O^2$ und verhält sich zur
ure wie Benzaldehyd zur Benzoësäure, ist somit als Zimmtaldehyd aufzu-
Mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt, spaltet es sich
heilnahme des Hydratwassers des Kalihydrats in Zimmtsäure, welche an
i geht, und eine neutrale ölige Flüssigkeit (Zimmtalkohol = $C^{18}H^{10}O^2$).
ber Zimmtsäure acetylirte Benzoësäure ist, so ist Zimmtaldehyd acetylirtes
ehyd (= $C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{C^4H^3}O^2, H$) und Zimmtalkohol acetylirter Benzylalkohol
$_3O^2$).

mtalkohol (auch Styron, Cinnamyloxydhydrat und Styryloxydhydrat ge- Zimmtalkohol.
mit wasserleerer Borsäure erhitzt, giebt Zimmtäther (Cinnamyläther, Cin-
yd, Styryloxyd), ein in Wasser untersinkendes, darin nicht lösliches Oel,
für sich unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht destillirbar ist. Im Peru-
ist die Zimmtsäure theils frei, theils als zimmtsaures Benzyloxyd, im flüs-
yrax theils frei, theils als zimmtsaures Cinnamyloxyd enthalten. Letztere
ung ist ein fester krystallisirbarer Körper und wird gewöhnlich Styracin

Styracin. genannt. Man gewinnt es, indem man den flüssigen Styrax zunächst mit ei wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron auskocht, um die freie Säure aus ziehen, das zurückbleibende Harz mit kaltem Weingeist abwäscht, um beigemen farbige Stoffe zu lösen, und den Rückstand aus einer Mischung von Weing und Aether wiederholt umkrystallisirt. Es ist farb-, geruch- und geschmack in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist wenig, in kochendem und in Ae sehr löslich. Durch kochende starke Kalilauge zerfällt es in Zimmtsäure, wel an das Kali übergeht, und Zimmtalkohol, welcher, wenn das Kochen in ei Destillirgefäss vorgenommen wird, mit den Wasserdämpfen übergeht und sich eine ölige Schicht abscheidet, die nach einiger Zeit in lange glänzende Kryst nadeln erstarrt. Aus dem zurückbleibenden mit Wasser aufgenommenen alk schen Rückstand wird durch Salzsäure die Zimmtsäure abgeschieden. Sie ist Benzoësäure sehr ähnlich, wird aber bei der Sublimation zum Theil zersetzt. mit kochendem Wasser bereitete Lösung entwickelt beim Zusatze von überm gansauren Kali oder bei gelindem Erwärmen mit etwas chromsaurem Kali Schwefelsäure den Geruch nach Bittermandelöl, indem sie hierbei zunächst letzteres und bei einer hinreichenden Menge des oxydirenden Agens endlich Benzoësäure übergeht. Im thierischen Organismus wird sie ebenfalls zu Benz säure oxydirt und findet sich dann im Harn als Hippursäure vor.

11. Bernsteinsäure.

Wasserleer (Bernsteinsäureanhydrid): $C^8H^4O^6$ oder $(C^4H^4 2C^2O^2)O^2$
(Aethylenbicarboxylsäure oder Succinoxylsäure) $= \bar{S}u = 100$.
Hydrat (Bernsteinsäurehydrat): $= 2HO, \bar{S}u = 118$.

Vorkommen und Erzeugung von Bernsteinsäure. § 162. Die **Bernsteinsäure** (*Acidum succinicum*) findet sich fossilen Bernsteinharz in grösster Menge fertig gebildet vor, daher au der Name; sie wird aber ausserdem noch in manchen Pflanzen *Lactu Absynthium*) und thierischen Secreten angetroffen, und tritt *auch häuf* als Entmischungsproduct organischer Körper auf. Werden nichtflüchtig Fettstoffe oder deren fette Verseifungsproducte, ebenso auch Wachs a haltend mit erneuerten Mengen mässig concentrirter Salpetersäure in d Wärme behandelt, so erleiden sie eine fortschreitende Oxydation, der Endproduct Bernsteinsäure ist (vgl. S. 276). Bernsteinsäure entsteht auc in geringer Menge im Verlaufe der weinigen Gährung, ebenso bei de Zersetzung der Aepfelsäure und einiger ihrer Abkömmlinge (Maleinsäure Fumarsäure), des Asparagins und der Asparaginsäure unter dem Einfluss von Fermenten (vgl. S. 287). Endlich kann Bernsteinsäure auch durc einfache Desoxydation (mittelst Iodwasserstoffsäure) aus der Aepfel- un Weinsäure erzeugt werden, und umgekehrt kann sie auch in diese beide Säuren wieder zurückgeführt werden. Ueber die Erzeugung von Bernstein säure aus Cyanäthylèn vgl. S. 276.

Reinigung der Bernsteinsäure. Zum arzneilichen Gebrauche dient ausschliesslich die aus dem Bernstein durch trockene Destillation gewonnene Säure, welche mit brenzlichem Oele durchdrun gen als **rohe Bernsteinsäure** (*Acidum succinicum crudum*, ehemals *Sal succini volatile empyreumaticum*) in den Handel kommt. Man reinigt in pharmaceutischen Laboratorien diese rohe Säure durch Auflösen in 15—20 Theilen heissen Wassers, am besten in einem Porcellantopfe mit Ausguss, hinstellen an einen warmen Ort, damit das Oel sich auf der Oberfläche ansammle, und dann Abfliessenlassen in ein genässtes Papierfilter, dessen Wandungen vorgängig mit feinem Kohlenpulver überstreut sind. Dieses Abfliessenlassen bewerkstelligt man am besten mittelst eines zweischenkeligen Hebers, dessen innerer Schenkel bis auf den Boden des Gefässes gesenkt wird, der äussere aber in eine feine Spitze ausgezogen ist, so dass die Flüssigkeit nur in dem Maasse ausfliessen kann, als sie durch das Filter hindurchfiltrirt. Der Heber wird vorher mit lauem Wasser gefüllt. Nach Abfluss

aller Flüssigkeit wird das Filter nachträglich einige Male mit Wasser ausgesüsst. Die gesammten Filtrate werden dann verdampfen und krystallisiren gelassen, Die Mutterlauge kann zur Bereitung von *Ammonium succinicum solutum* benutzt werden, nachdem man sich natürlicherweise von der Abwesenheit eines Kupfergehalts in derselben überzeugt hat. Letztere Verunreinigung findet aber allerdings zuweilen statt in Folge der Anwendung kupferner Schmelz- und Destillationsgefässe bei der Fabrikation der rohen Bernsteinsäure. Solchen Kupfergehalt der Mutterlauge beseitigt man aber am zweckmässigsten durch Digestion derselben mit etwas Thierkohle, welche vorgängig mit Salzsäure ausgezogen worden ist (vgl. S. 169). Eine Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoffgas ist hier nicht gut anwendbar, weil die Flüssigkeit dabei einen höchst unangenehmen Geruch erlangt, welcher deren Verwendung zu dem angeführten Zwecke unzulässig macht.

Reinigung der Bernsteinsäure.

Die in der so eben beschriebenen Weise gereinigte Bernsteinsäure (*Acidum succinicum depuratum*) ist immer noch mit einer geringen Menge brenzlichen Oels imprägnirt, daher auch nicht vollkommen farb- und geruchlos, zu arzneilichen Zwecken jedoch ausreichend rein, da bei solcher Anwendung ein kleiner Rückhalt an brenzlichem Oele sogar wesentlich ist. Die vollständige Entfernung dieses letzteren kann übrigens erforderlichen Falls sehr zweckmässig nach folgendem Verfahren erzielt werden: Eine beliebige Menge roher Säure wird in 6—8 Theilen heissen Wassers gelöst, gebrannte Magnesia bis zur Neutralisation zugefügt (man wird davon nicht ganz den dritten Theil von der aufgewandten Säure bedürfen), die erkaltete Flüssigkeit mit etwas Kohlenpulver angerührt, durch ein vorher genässtes Filter filtrirt und das Filter dann wiederholt mit Wasser ausgesüsst. Die vereinigten Filtrate werden in eine Schaale gegossen, darauf auf 1 Theil verbrauchter gebrannter Magnesia 13 Gewichtstheile officineller reiner Salpetersäure von 1,18 specifischem Gewicht zugefügt und die Mischung im Sandbade so weit verdunstet, bis die rückständige Flüssigkeit nur noch ungefähr dem Vierfachen der in Arbeit genommenen rohen Bernsteinsäure entspricht, und das Ganze endlich an einem warmen Orte durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Die nach Verlauf dieser Zeit herauskrystallisirte Säure wird in einem Verdrängungstrichter gesammelt. Die Mutterlauge wird abermals verdunstet und krystallisiren gelassen. Die Krystalle werden mit etwas sehr kaltem Wasser abgespült, von Neuem in der vierfachen Menge kochenden Wassers gelöst und umkrystallisirt. Die Krystalle sind nun vollkommen rein, sie werden in einem Spahnsieb über mehrfaches Fliesspapier ausgebreitet und in gelinder Wärme trocken werden gelassen. Durch Verdampfen und Erkaltenlassen der vereinigten Mutterlauge gewinnt man noch eine kleine Portion ziemlich reiner Säure. Die gesammte Ausbeute wird überhaupt von 16 Theilen roher Säure gegen 14 Theile betragen.

Eigenschaften.

Die vollkommen reine Bernsteinsäure (*Acidum succinicum purissimum*) bildet farb- und geruchlose prismatisch-tafelförmige Krystalle oder auch dreiseitige Säulen mit sehr abgestumpften Endspitzen (2- und 1gliederig). Zuweilen, besonders bei nicht absoluter Reinheit, kommt sie auch nadelförmig, schuppig und schmetterlingsflügelförmig krystallisirt vor. Sie schmilzt in der Hitze und verdampft ohne Rückstand. Wird die Erhitzung in einer Retorte vorgenommen, so verliert die Säure dabei theilweise das Hydratwasser (17,82 %) und wird zu Anhydrid. Noch vollständiger geht dies vor sich, wenn die Säure durch Destillation mit Phosphorchlorid zunächst in Succinoxylchlorid ($C^8H^4O^4, Cl^2$), übergeführt und dieses dann mit Bernsteinsäurehydrat destillirt wird: unter Ausströmen von Chlorwasserstoff entsteht Bernsteinsäureanhydrid (nämlich $C^8H^4O^4, Cl^2 + 2HO, C^8H^4O^4, O^2 = 2HCl + 2(C^8H^4O^4, O^2)$. Durch Chlor, concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt, durch wasserfreie Schwefelsäure wird sie in Sulfobernstein-Schwefelsäure (vgl. S. 278), durch Erwärmen mit Brom in verschlossenen Gefässen succesiv in 1fach- und 2fachbromirte Bernsteinsäure verwandelt, welche durch Behandlung

mit feuchtem Silberoxyd in Aepfel- und Weinsäure sich überführen lassen z. B.

$$2HO, C^8{}^{H^3}_{Br}O^6 + AgOHO = AgBr + 2HO, C^8H^4O^8 \text{ (Kekulé)}.$$

Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Die krystallisirte Bernsteinsäure erfordert zur Auflösung 25 Theile Wasser von 0°, 13 Theile Wasser von 16° C. und 3 Theile siedendes Wasser; sie ist auch in Weingeist reichlich und vollständig löslich, nur sehr wenig in Aether und Terpentinöl (vielfache Unterschiede von der Benzoësäure). Die wässerige Lösung schmeckt, wie die Säure selbst, stark sauer und eigenthümlich erwärmend, wird durch Kalkwasser, Bleiessig, überhaupt durch kein Reagens getrübt, ausser durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, wofern diese letztere nicht allzuviel freie Salpetersäure enthält. Nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali entsteht beim Zusatze von verdünnter Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung ein Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, welcher beim Zusatze von freier Salzsäure wieder verschwindet, ohne Abscheidung von krystallinischer Bernsteinsäure (weiterer Unterschied von der Benzoësäure). Diese Verhältnisse sind vollkommen ausreichend zur Feststellung der Aechtheit und Reinheit einer käuflichen Bernsteinsäure.

Bernsteinsäuresalze.

Die Bernsteinsäure ist eine 2basische Säure und verbindet sich mit den Basen zu Salzen (Bernsteinsäuresalze, *Sales succinici, Succinates*), worin im normalen Zustande der Sauerstoffgehalt der Base zum Sauerstoffgehalt der Säure sich verhält wie 2 : 6 oder wie 1 : 3. Sie sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser, alle in freier Säure löslich. Um in ihnen die Bernsteinsäure auf eine unzweifelhafte Weise zu erkennen, muss man dieselbe, wenn die Base eine andere als Kali und Natron ist, auf Kali übertragen, die Lösung des Salzes concentriren, dann zunächst mit einer angemessenen Menge officineller Salpetersäure und darauf mit höchst rectificirtem Weingeist versetzen, wodurch salpetersaures Alkali ausgefällt wird, während die Säure in den Weingeist übergeht. Beim Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit krystallisirt die Bernsteinsäure aus und kann nun leicht an ihren speciellen Eigenthümlichkeiten erkannt werden. Mit zweifachschwefelsaurem Alkali erhitzt, liefern die meisten Bernsteinsäuresalze ein Sublimat von Bernsteinsäure; für sich erhitzt, werden sie, wenn die Base nicht zu den flüchtigen gehört, zerstört unter Entwickelung entzündlicher Producte. Bernsteinsaures Ammoniumoxyd ($2NH^4O, C^8H^4O^6$) liefert dabei zunächst Ammoniak, Wasser und Bisuccinoxylamin (Succinimid) $= N^{H}_{(C^8H^4O^4)''}$, welches auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureanhydrid unter Austritt von Wasser entsteht. Dieser merkwürdige Körper ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in schönen rhomboidischen Tafeln, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Das sogenannte Succinamid, welches durch Einwirkung einer concentrirten wässerigen Ammoniaklösung auf bernsteinsaures Aethyloxyd (Bernsteinäther $= 2C^4H^5O, C^8H^4O^6$) entsteht, muss als eine gepaarte Verbindung dieses Körpers mit Ammoniak, also als Bisuccinoxylamin-Ammoniak $= N^{H}_{(C^8H^4O^4)''}, NH^3$ aufgefasst werden, als welche es sich auch chemischen Agentien gegenüber entsprechend verhält. Auf 200° erwärmt, geht es unter Austritt von Ammoniak in die erstere Verbindung über, ebenso beim Verdampfen der siedend heissen wässerigen Lösung mit einem Zusatze von Platinchlorid, wobei das Ammoniak als Platinsalmiak sich ausscheidet.

---

§ 163. In naher Beziehung zur Bernsteinsäure stehen das Asparagin und die davon abgeleitete Asparaginsäure. Das Asparagin wurde zuerst in den

von *Asparagus officinalis* (daher der Name), später aber noch in vielen Pflanzentheilen aufgefunden, so in der Eibischwurzel (daher auch der häin), in den Keimen der Kartoffeln und namentlich in grosser Menge ittern und Stengeln der Wicken (*Vicia sativa*) und anderer Leguminosen, am reichlichsten, wenn sie im Dunkeln gewachsen sind. Man stellt es mässigsten aus den Wicken vor ihrer Blüthezeit dar. Man presst den rhitzt bis zum Kochen, wobei das Eiweiss coagulirt, dampft die Flüssigur Syrupsdicke ein und stellt dann zur Krystallisation bei Seite. Es lich grosse farblose vierseitige rhomboidische Säulen; auf Platinblech ebt es zunächst Wasser, dann Ammoniak ab, wird braun und verkohlt In heissem Wasser ist es sehr reichlich (1 : 4½) löslich, weniger in : 58 bei 13° C.). Von starkem Weingeist (98 %) wird es nur in sehr Ienge ($^1/_{700}$), viel mehr von wässerigem Weingeist aufgenommen, beson-er Siedehitze. Die wässerige Lösung schmeckt kühlend fade, röthet ackmus. In Aether und Oelen ist das Asparagin unlöslich. Es geht, säuren ähnlich, mit manchen Säuren, Basen und Salzen Verbindungen nten Verhältnissen ein. Die Elementarzusammensetzung der Krystalle den Verhältnissen $C^8H^{10}N^2O^6$, doch gehen sowohl in der Wärme, als len Verbindungen die Elemente von 2 Aequivalenten Wasser ab, welche Krystallwasser darin enthalten sind, und ausserdem kann noch durch sische Metalloxyde (z. B. Zink-, Quecksilber- und Silberoxyd) ein drit-aquivalent substituirt werden, so dass sich also für die Krystalle zu rationelle Formel $HO, C^8H^7N^2O^5\,2Aq.$ ergiebt. Bei anhaltendem Kochen r, noch schneller, wenn dem Wasser ein Alkali oder eine Mineralsäure vird, geht das krystallisirte Asparagin unter Austritt der Hälfte seines in der Form von Ammoniak in Asparaginsäure über, nämlich: Apsaragin und

$$C^8H^{10}N^2O^6 = NH^3 + C^8H^7NO^8.$$

sparaginsäure krystallisirt in farblosen zu Tafeln verkürzten rhombi-en, ist in kaltem Wasser wenig und noch weniger in Weingeist löslich, sich mit Blei-, Quecksilber- und Silberoxyd unter Austritt von 2 Aeq. nenten und Eintritt von 2 Aeq. der genannten Metalloxyde, so dass n rationelle Formel zunächst ausdrückbar ist durch $2HO, C^8H^5NO^6$. ende Stoffe werden Asparagin und Asparaginsäure in Bernsteinsäure, etrige Säure in Aepfelsäure übergeführt. Dieser letztere Umstand be-ır Veranlassung, das man bislang das Asparagin als Malamid, die As-re als Malaminsäure auffasste. In der That ist, was die elementare setzung anlangt, Asparaginsäure.

$$\text{ragin} = \overbrace{2NH^4O, C^8H^4O^8}^{\text{Aepfelsaures Ammoniumoxyd.}} \text{ minus } 4HO = \overbrace{2NH^2, C^8H^4O^6}^{\text{Malamid.}} \text{ und}$$

$$\text{raginsäure} = \overbrace{HO, NH^4O, C^8H^4O^8}^{\text{Saures äpfelsaures Ammoniumoxyd.}} \text{ minus } 2HO = \overbrace{HO(NH^2, C^8H^4O^7)}^{\text{Malaminsäure.}}.$$

re Untersuchungen haben indess ausser Zweifel gesetzt, dass Asparagin aginsäure mit Malamid und Malaminsäure wohl isomer (heteromer) aber isch sind. Als der ersteren Ansicht entgegenstehende Thatsache sind anzuführen a) das Verhalten des Asparagins beim Kochen mit alkali-sauren Flüssigkeiten — die ächten Amide verlieren hierbei allen Stick-r Form von Ammoniak und werden in die ursprüngliche Säure zurück-sparagin dagegen verliert, wie erwähnt, nur die Hälfte des Stickstoffs t nicht Aepfelsäure, sondern Asparaginsäure; b) das in gewöhnlicher telst Aepfelsäureäthers und Ammoniaks dargestellte ächte Malamid (näm-$H^5O, C^8H^4O^8 + 2NH^3 = 2C^4H^6O^2 + 2NH^2, C^8H^4O^6$) besitzt andere ten als Asparagin und verhält sich überhaupt in jeder Beziehung den iden ähnlich. Dagegen werden alle chemischen Verhältnisse des Aspa-der Asparaginsäure leicht erklärlich, wenn man, nach Kolbe's Vor-letztere als Amidobernsteinsäure $= 2HO, C^8{}^{H^3}_{NH^2}O^6$, und das Asparagin

mit feuchtem Silberoxyd in Aepfel- und Weinsäure sich überführen las z. B.

$$2HO, C^8{}^{H^3}_{Br}O^6 + AgOHO = AgBr + 2HO, C^8H^4O^8 \text{ (Kekulé)}.$$

Eigenschaften der Bernsteinsäure. Die krystallisirte Bernsteinsäure erfordert zur Auflösung 25 Th Wasser von 0°, 13 Theile Wasser von 16° C. und 3 Theile sieden Wasser; sie ist auch in Weingeist reichlich und vollständig löslich, sehr wenig in Aether und Terpentinöl (vielfache Unterschiede von Benzoësäure). Die wässerige Lösung schmeckt, wie die Säure selbst, st sauer und eigenthümlich erwärmend, wird durch Kalkwasser, Bleies überhaupt durch kein Reagens getrübt, ausser durch eine Auflösung salpetersaurem Quecksilberoxydul, wofern diese letztere nicht allzu freie Salpetersäure enthält. Nach vorgängiger Neutralisation mit ei Alkali entsteht beim Zusatze von verdünnter Eisenoxyd- oder Eisenc ridlösung ein Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, welcher b Zusatze von freier Salzsäure wieder verschwindet, ohne Abscheidung krystallinischer Bernsteinsäure (weiterer Unterschied von der Benzoësäu Diese Verhältnisse sind vollkommen ausreichend zur Feststellung der Ae heit und Reinheit einer käuflichen Bernsteinsäure.

Bernsteinsäuresalze. Die Bernsteinsäure ist eine 2basische Säure und verbindet sich mit den B zu Salzen (Bernsteinsäuresalze, *Sales succinici, Succinates*), worin im nor len Zustande der Sauerstoffgehalt der Base zum Sauerstoffgehalt der Säure verhält wie 2 : 6 oder wie 1 : 3. Sie sind mit wenigen Ausnahmen in Was alle in freier Säure löslich. Um in ihnen die Bernsteinsäure auf eine unzwe hafte Weise zu erkennen, muss man dieselbe, wenn die Base eine andere Kali und Natron ist, auf Kali übertragen, die Lösung des Salzes concentri dann zunächst mit einer angemessenen Menge officineller Salpetersäure und auf mit höchst rectificirtem Weingeist versetzen, wodurch salpetersaures A ausgefällt wird, während die Säure in den Weingeist übergeht. Beim Verdun der weingeistigen Flüssigkeit krystallisirt die Bernsteinsäure aus und kann leicht an ihren speciellen Eigenthümlichkeiten erkannt werden. Mit zweif schwefelsaurem Alkali erhitzt, liefern die meisten Bernsteinsäuresalze ein S limat von Bernsteinsäure; für sich erhitzt, werden sie, wenn die Base nich den flüchtigen gehört, zerstört unter Entwickelung entzündlicher Producte. B steinsaures Ammoniumoxyd ($2NH^4O, C^8H^4O^6$) liefert dabei zunächst Ammon Wasser und Bisuccinoxylamin (Succinimid) = $N^{H}_{(C^8H^4O^4)''}$, welches auch d Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureanhydrid unter Austritt Wasser entsteht. Dieser merkwürdige Körper ist in Wasser sehr löslich und k stallisirt aus dieser Lösung in schönen rhomboidischen Tafeln, welche 2 A Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Das sogenannte Suc amid, welches durch Einwirkung einer concentrirten wässerigen Ammoniaklös auf bernsteinsaures Aethyloxyd (Bernsteinäther = $2C^4H^5O, C^8H^4O^6$) entsteht, n als eine gepaarte Verbindung dieses Körpers mit Ammoniak, also als Bisuc oxylamin-Ammoniak = $N^{H}_{(C^8H^4O^4)''}, NH^3$ aufgefasst werden, als welche es auch chemischen Agentien gegenüber entsprechend verhält. Auf 200° erwä geht es unter Austritt von Ammoniak in die erstere Verbindung über, eb beim Verdampfen der siedend heissen wässerigen Lösung mit einem Zusatze Platinchlorid, wobei das Ammoniak als Platinsalmiak sich ausscheidet.

---

§ 163. In naher Beziehung zur Bernsteinsäure stehen das **Asparagin** die davon abgeleitete **Asparaginsäure**. Das Asparagin wurde zuerst in

Aether. Wird zu der weingeistigen Lösung etwas concentrirte Kalilauge zugetröpfelt, so färbt sich die Mischung carminroth.

Mit den Alkalien verbindet sich das Santonin in bestimmten Verhältnissen zu mehrentheils krystallisirbaren Verbindungen, welche in Wasser reichlich löslich sind. Das santoninsaure Natron, welches arzneilich benutzt wird, hat, aus der wässerigen Lösung auskrystallisirt, die Zusammensetzung: $NaO, C^{30}H^{18}O^{6}, 8 Aq.$, von welchem letzteren $^{7}/_{8}$ bei 100° entweichen. Behufs seiner Darstellung wird Santonin in höchst rectificirtem Weingeist in der Wärme aufgelöst, dann zu der Lösung von einer klaren Lösung von Aetznatron in Weingeist unter Umschütteln tropfenweise zugefügt, so lange als die anfangs entstehende rothe Färbung beim Umschütteln noch verschwindet, und darauf die Mischung mit dem doppelten Volum Aether gemengt. Nach längerer Zeit wird das abgeschiedene santoninsaure Natron in einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier gepresst und an der Luft trocken werden gelassen. Die weingeistige ätherische Mutterlauge wird aus dem Wasserbade einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei Aether und Weingeist für sich aufgefangen und später zu einer gleichen Operation benutzt werden können. Der im Destillirkolben zurückgebliebene Rückstand wird mit wenigem Wasser aufgenommen und die geringe Menge darin zurückgebliebenen Santonins durch verdünnte Essigsäure daraus ausgefällt. Santoninsalze.

Das auf diese Weise gewonnene santoninsaure Natron enthält nur 1 Aequivalent Wasser; durch Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung kann es in das oben erwähnte wasserreichere Salz übergeführt werden. Dieses letztere bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle. Auf Platinblech oder in einem flachen Porcellanschälchen erhitzt, schmilzt es zunächst, färbt sich dann schön roth und verkohlt endlich unter Entwickelung von Dämpfen, welche entzündet mit stark russender Flamme verbrennen, unter Zurücklassung einer kohligen Masse, welche befeuchtetes Curcumapapier bräunt. In Wasser ist das santoninsaure Natron reichlich löslich; die Lösung reagirt alkalisch, wird durch Weingeist nicht getrübt, wohl aber beim Zusatz einer verdünnten Säure. Aether oder Chloroform mit letzterer Mischung geschüttelt macht die Trübung verschwinden. Santoninnatron.

Wird zu einer Lösung von 1 Theil santoninsaurem Natron in Wasser allmälig unter Umschütteln von der officinellen salpetersauren Quecksilberoxydullösung so lange zugefügt, als noch dadurch eine weisse Fällung verursacht wird (man wird sehr nahe das Fünffache vom angewandten santoninsauren Natron bedürfen), so erhält man als Niederschlag santoninsaures Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum oxydulatum santonicum*) = $Hg^{2}O, C^{30}H^{18}O^{6}$. Man sammelt den voluminösen Niederschlag in einem Filter, süsst mit destillirtem Wasser aus und lässt dann in gelinder Wärme bei Ausschluss des Lichts trocken werden. — Es stellt zerrieben ein weisses, geruchloses Pulver dar, welches, auf Platinblech erhitzt, zunächst schmilzt, dann verkohlt und endlich ohne allen Rückstand verbrennt. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich, färbt sich beim Uebergiessen mit Kalkwasser schwarz, und liefert, nachdem es mit Wasser und dem vierten Theil seines Gewichts Kochsalz abgerieben worden, durch Abfiltriren eine Flüssigkeit, wovon etwas auf Platinblech eingetrocknet und dann behutsam weiter erhitzt, sich carminroth färbt, welche ferner durch einen Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure eine weisse Trübung erleidet, die durch Aether und ebenso durch Chloroform verschwindet. — Diese Verhältnisse sind vollkommen ausreichend zur Erkennung des betreffenden Präparats, wenn man es nicht selbst bereitet hat. Santonin-Quecksilberoxydul.

13. Gallusgerbsäure.

$$3HO, C^{54}H^{19}O^{31} = 3HO, \overline{Gt} = 618.$$

§ 165. Die Gallus- oder Galläpfelgerbsäure (*Acidum gallotannicum*), gewöhnlich kurzweg Gerbsäure (*Acidum tannicum*) genannt, ist in reichlichster Menge in den sogenannten Galläpfeln enthalten und kann daraus auch am reinsten abgeschieden werden, daher der Name. Die Vorkommen des Gerbstoffs.

Galläpfel-Gerbsäure

wahren Galläpfel (*Gallae turcicae s. aegyptiacae*) sind krankhafte Auswü auf den Blattstielen und jüngeren Zweigen von *Quercus infectoria* u welche nach dem vorgängigen Stiche der Gallwespe (*Cynips Quercus f* wobei diese die Rinde durchbohrt und ihre Eier darunter legt, entst Der Auswuchs umschliesst die Eier als eine schwammige, aufgedu Masse, erhärtet später und wird von den auskriechenden Insecten d bohrt. Die Auswüchse, welche vor dem Auskriechen des Insects ge melt werden, daher nicht durchbohrt sind, sind am reichsten an Ger (bis 65 %).

Die sogenannten chinesischen Galläpfel (*Gallae sinenses*), w weit grösser sind, überhaupt in der Form mit den ächten Galläpfeln Aehnlichkeit haben, sollen von dem Stich einer Art Blattlaus (*Aphis* einem Sumach (*Rhus semialata*) entstehen und enthalten wohl an 70 % derselben Gerbsäure. Diese letztere findet sich auch im Sumach (Schm die getrockneten und dann gemahlenen Blätter, jüngeren Zweige Blüthenstiele von *Rhus coriaria*, und in geringer Menge auch im nen Thee.

Bereitung und

Fig. 105.



Behufs Reindarstellung der Gallusgerb wird nicht allzufeines Pulver von türkischen auch chinesischen Galläpfeln, mit grobem pulver gemengt, in einem Verdrängungsapp (Fig. 105), dessen untere Oeffnung durch Glasstücke lose verstopft ist, mit Aether, cher über Wasser gestanden, daher mit letz gesättigt ist, ausgezogen und die abgeflo untere syrupsdicke Flüssigkeit, nachdem die überstehende dünne Flüssigkeit abgegossen, einige Male mit Aether ausgewaschen, dar einer flachen Schaale im Dampfbade zuletzt Umrühren zur Trockne verdunstet. — Die einigten dünnen ätherischen Flüssigkeiten w im Wasserbade aus dem Mitscherlich' Destillirapparate (vgl. S. 66) abdestillirt der wiedergewonnene Aether zu einer näc Operation aufbewahrt und benutzt.

Eigenschaften.

Die bei + 100° C. getrocknete G Gerbsäure stellt eine amorphe, fast farblose, leichte Masse dar, sch im höchsten Grade zusammenziehend, ist löslich in Wasser, Wei und weingeisthaltigem Aether. Die wässerige Lösung röthet Lac Die Salze der Alkalien, ebenso auch Mineralsäuren, schlagen die säure daraus nieder. Wird die weingeistige Lösung tropfenweise mit frisch bereiteten Lösung von Kali in Weingeist versetzt, so entsteh Niederschlag von gallusgerbsaurem Kali, welcher nach dem Tro weiss und krystallinisch erscheint, in Wasser gelöst sich aber bald b und zersetzt. Setzt man eine wässerige Lösung der Gerbsäure zu in Ueberschuss vorhandenen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxy entsteht keine blaue Färbung, indem das Oxyd zu Oxydul reducirt verfährt man aber umgekehrt, so erhält man einen schwarzblauen N

schlag von gerbsaurem Eisenoxyduloxyd. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung unter Entwickelung von Kohlensäure farblos. Eine Auflösung von basischessigsaurem Bleioxyd erzeugt mit Gerbsäurelösung einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen = 9 PbO, $C^{54}H^{19}O^{31}$ entspricht. Es ist somit zweifachbasisches gerbsaures Bleioxyd (Strecker). Mit Brechweinsteinlösung zusammengebracht, entsteht ein weisser gelatinöser Niederschlag. Stärke-, Eiweiss- und Leimlösung werden durch Gerbsäure ebenfalls gefällt. Ist in letzterem Falle die Leimlösung in Ueberschuss, so verschwindet der Niederschlag beim Erwärmen. Ein Stück gereinigte thierische Haut in eine Auflösung von Gerbsäure gelegt, entzieht der Flüssigkeit alle Säure, so dass sie beim Zusatz von Eisenoxydlösung klar und farblos bleibt. Man benutzt dieses Verhalten zur Prüfung der Gerbsäure auf ihre Reinheit, und ebenso zur Erkennung gleichzeitig vorhandener Gallussäure.

Ueberführung der Gerbsäure in Gallussäure.

§ 166. Beim Kochen mit verdünnter (1 : 8) Schwefelsäure oder Salzsäure (1 : 3) verhält sich die Gerbsäure wie ein Glycosid, sie zerfällt unter Theilnahme von Wasserelementen in Zucker und eine einfachere Säure (Gallussäure = $C^{14}H^{6}O^{10}$), welche beim Erkalten auskrystallisirt, nämlich:

$$C^{54}H^{22}O^{34} + 8HO = C^{12}H^{12}O^{12} + 3(C^{14}H^{6}O^{10}).$$

Dieselbe Umwandlung findet auch statt, wenn eine wässerige Gerbsäurelösung oder unmittelbar ein wässeriger Aufguss von Galläpfeln in offenen Gefässen bei einer mittleren Temperatur sich selbst überlassen wird. Unter Absorption von Sauerstoff aus der Luft wird die zuckerliefernde Substanz oxydirt (daher auch die Entwickelung von Kohlensäure) und die Gallussäure, welche im kalten Wasser wenig löslich ist, scheidet sich krystallinisch ab. Hierauf gründete sich die ursprüngliche von Scheele (dem Entdecker der Gallussäure, *Sal essentiale Gallarum*) angegebene Bereitungsweise dieser Säure.

Grobgepulverte Galläpfel werden in einem Topfe mit der achtfachen Menge Wassers übergossen und unter öfterem Umrühren mehrere Tage kalt digerirt. Darauf wird die Flüssigkeit abgeseiht, der Rückstand ausgepresst, die Flüssigkeit absetzen gelassen, in das wieder gereinigte Gefäss klar abgegossen, zuletzt abfiltrirt. Der Topf wird dann mit Papier bedeckt und an einem mittelwarmen (20–25°) Orte durch 6—8 Wochen sich selbst überlassen, währenddem die Flüssigkeit bedeutend verdunstet und sich allmälig mit einer dicken Schimmelhaut bedeckt. Das Ganze wird dann auf ein Seihetuch gegossen, nach Abfluss des Flüssigen der Rückstand auf dem Tuche mit etwas kaltem Wasser ausgesüsst, gepresst und der Pressrückstand getrocknet. Die also gewonnene rohe Gallussäure wird in heissem Weingeist gelöst, wobei die gleichzeitig entstandene und beigemengte Ellagsäure zurückbleibt, die Lösung filtrirt und krystallisiren gelassen; durch nochmaliges Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisirenlassen wird sie vollkommen rein erhalten.

Die Gallussäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen seidenglänzenden Nadeln mit 2 Aeq. Krystallwasser, welches etwas über 100° fortgeht, und 1 Aeq. basischem Wasser, welches durch Basen ersetzbar ist, und es ergiebt sich somit für dieselbe als nächste rationelle Formel: HO, $C^{14}H^{5}O^{9}$ 2 Aq. Sie schmeckt herb säuerlich, ist in kaltem Wasser und Aether wenig, in heissem Wasser und Weingeist sehr löslich. Ihre wässerige Lösung fällt Stärke-, Eiweiss- und Leimlösung nicht, ebenso

oxylirte Benzoësäure. Es ist aber dies dieselbe Säure, welche sich in rei Menge im Harn der Herbivoren vorfindet, und **Hippursäure** genannt wi sie zuerst im Pferdeharn aufgefunden wurde. Sie ist auch die Form, in vom Menschen genossene Benzoësäure durch den Harn wieder abgeschiede

Hippursäure.

Die Hippursäure wird, wie schon erwähnt, als Material zur Darstellu Benzoësäure benutzt. Behufs ihrer Gewinnung als Educt wird frischer harn oder Kuhharn mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, einige Aug gekocht, colirt, die klare Flüssigkeit je nach der Concentration auf $^1/_6$ — gedampft und darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch die Hippursäure, in kaltem Wasser wenig löslich ist, krystallinisch gefällt wird. Der Nied wird in einem Seihetuche gesammelt, ausgepresst, darauf in der gleichen Wasser vertheilt, mit $^1/_6$ Salpetersäure von 1,36 specifischem Gewicht damit 24 Stunden in Berührung gelassen, darauf von Neuem auf das Se gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen, ausgepresst, in kochendem gelöst und die Lösung dann zum Erkalten hingestellt (**Hutstein**). Die säure krystallisirt heraus.

Die reine Hippursäure krystallisirt in rhombischen Prismen, die gew als dicke Nadeln erscheinen. Bei gelindem Erwärmen in einem Reagir schmelzen die Krystalle zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim E zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Stärker erhitzt tritt Zersetzung entweichen mannigfaltige Zersetzungsproducte und eine poröse Kohle bl rück. Von kaltem Wasser bedarf die Hippursäure an 600 Theile zur von kochendem viel weniger, vom Weingeist wird sie reichlich gelöst, wei ger vom Aether, daher man auch mittelst Aether beigemengte Benzoësäu aus entfernen kann, indem man nämlich zu diesem Behufe die Säure mi kaltem Wasser übergiesst, darauf Aether zusetzt und schüttelt. Die Benz geht in den Aether über. — In Berührung mit faulenden Stoffen und eben Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird die Hippursäure zersetzt. Sie unter Aufnahme von 2 Aequivalenten Wasserelemente in Glycocoll (Amid säure) und Benzoësäure, d. h. die beiden Körper, aus deren wechselseitig wirkung sie auch producirt werden kann, daher sich auch im gefaulten H letztere Säure vorfindet. Behufs der Gewinnung von Benzoësäure aus Th wird gewöhnlich die in der oben beschriebenen Weise gewonnene rohe von hippursaurem Kalk siedendheiss mit einem Ueberschuss von roher Sa versetzt, eingekocht und dann erkalten gelassen. Das beim Erkalten her stallisirende ist Benzoësäure, welche durch Auflösen in concentrirter Schwe und nachherige Ausfällung durch Wasser gereinigt werden kann.

Glycocoll.

Das zweite Spaltungsproduct der Hippursäure, das **Glycocoll** (Le Leimzucker) wurde zuerst von **Braconnot** als Entmischungsproduct des bei dessen Behandlung mit mässig verdünnter Schwefelsäure in der Sie entdeckt und in Bezug auf diesen Ursprung und wegen des süssen Gesc mit obigem Namen belegt. Von dessen Entstehung aus bromirter Essigsäu hierauf sich beziehender rationeller Benennung: Amidoessigsäure $(HO, C^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{NH^2} O$ romer mit salpetrigsaurem Aethyloxyd = C^4H^5O, NO^3) ist S. 277 Erwähnu schehen. Um es aus Hippursäure zu gewinnen, kocht man diese längere Z concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung fast bis zur Trockne ein, nim Rückstand mit kaltem Wasser auf, wobei die meiste Benzoësäure zurüc und das Glycocoll als salzsaure Verbindung in die Lösung übergeht. Man die Lösung mit Bleioxydhydrat, wodurch unlösliches basisches Chlorblei e und das Glycocoll gelöst bleibt, aber bleioxydhaltig. Aus der filtrirten wird das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, worauf beim Eindampf Glycocoll in harten durchsichtigen farblosen Krystallen erhalten wird. Es ruchlos, schmeckt süss, löst sich reichlich in Wasser, weniger in wäss Weingeist, fast gar nicht in wasserfreiem Weingeist und Aether. Es ist, Amidosäuren überhaupt, amphoterisch, geht mit Basen, Säuren und Salze bindungen in bestimmten Verhältnissen ein, wird durch salpetrige Säure in W Stickstoff und Glycollsäurehydrat (Oxyessigsäure) zerlegt, nämlich: HO, C^4

Bombay-Catechu und Gambir-Catechu, unterscheidet. Das Bombay-Catechu kommt in ungleich grossen und unregelmässigen, meistens quadratischen, unten glatten und oben schwach gewölbten Stücken im Handel vor, die mit den Blättern einer Palmart durchzogen sind. Auf dem Bruche erscheint es gleichmässig fettglänzend von leberbrauner bis schwarzbrauner Farbe. Aussen sind die Stücke matt, dabei leicht zerreiblich und von schwachem Geruch, der Geschmack ist zusammenziehend, bitterlich und hintennach süsslich. Das Gambir-Catechu kommt in kleinen würfeligen, $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{2}$ Zoll dicken Stücken vor, welche trocken, ziemlich fest, doch leicht zerreiblich und so leicht sind, dass sie anfangs auf Wasser schwimmen. Aussen ist es braun, im Innern aber gleichförmig gelb bis zimmtbraun. — Vom kalten Wasser wird das Catechu nur zum geringsten Theile, vom kochenden aber und vom Weingeist fast vollständig mit braunrother Farbe aufgenommen. Die Lösung reagirt schwach sauer, wird durch Eisenoxydsalze schwarzgrün gefällt.

Catechusäure geht in Catechugerbstoff über.

Beide Arten von Catechu bestehen im Wesentlichen aus zwei Stoffen, nämlich aus einer krystallisirbaren Säure, Catechusäure, welche den Leim nicht fällt, und einem nicht krystallisirbaren Gerbstoffe. Der letztere wird von kaltem Wasser leicht, die erstere wenig gelöst, in Aether sind beide löslich. Beide stehen zu einander nicht in gleicher Beziehung wie Gallussäure und Gallusgerbstoff, vielmehr in umgekehrter, wie die neueste Untersuchung von Neubauer ergeben. Eine wässerige Lösung der Catechusäure, welche, wie schon erwähnt, den Leim nicht fällt, erlangt nämlich diese Eigenschaft, wenn sie längere Zeit mit der Luft in Berührung gelassen oder erwärmt wird, wobei sie sich gleichzeitig braun färbt. Es ist also der Catechugerbstoff ein Umwandelungsproduct der Catechusäure. Der Catechugerbstoff geht dann durch Sauerstoffabsorption, welche besonders durch die Gegenwart von Alkalien sehr begünstigt wird, in Rubin- und Japonsäure über, welche sich zum Catechugerbstoff wie das Chinaroth zum Chinagerbstoff verhalten. — Der trockenen Destillation unterworfen liefert der Catechugerbstoff und eben so die Catechusäure die Brenzcatechusäure, welche in breiten glänzenden Blättchen sublimirt.

Kinogerbstoff.

Kino.

Kino, fälschlich auch Kinogummi, wird eine officinelle Drogue genannt, welche in ähnlicher Weise wie das Catechu gewonnen wird. Es ist nämlich der eingetrocknete Auszug verschiedener Theile mehrerer zur Familie der Papilionaceen gehörender Gewächse, nämlich von *Coccoloba uvifera* (westindisches Kino), von *Pterocarpus erinaceus* (africanisches Kino), *Pterocarpus Marsupium* (ostindisches oder malabarisches Kino), von *Eucalyptus resinifera* (neuholländisches Kino). Im europäischen Handel kommt gegenwärtig vorzugsweise das ostindische Kino vor. Es bildet kleine, eckige, scharfkantige, glänzende, schwarzrothbraune, in dünnen Splittern rubinroth durchscheinende, spröde, ein schön braunrothes Pulver gebende, geruchlose Stücke, welche rein zusammenziehend und zuletzt süsslich schmecken, den Speichel violett färben, sich in kaltem Wasser etwa zur Hälfte, in kochendem und in Weingeist fast vollständig lösen. Die wässerige Lösung röthet Lackmus, wird durch Eisenoxydsalze schwarzgrün gefällt. Der darin enthaltene Gerbstoff soll aber, nach Hennig, mit dem Galläpfelgerbstoff identisch sein, lässt sich aber nur schwierig frei von dem Nebenbestandtheil darstellen.

Kaffeegerbstoff.

Kaffeegerbstoff.

Dieser durch sein eigenthümliches Verhalten an der Luft ausgezeichnete Gerbstoff findet sich ausser in den Kaffeebohnen (daher der Name), auch im Paraguaythee und in der Caincawurzel. Behufs der Gewinnung werden die zerstossenen ungerösteten Kaffeebohnen mit Weingeist ausgekocht, der filtrirte weingeistige Auszug wird mit dem doppelten Volum Wasser vermischt und mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit möglichst bei Ausschluss der Luft verdunstet. Er stellt eine gummiartige Masse dar, schmeckt säuerlich zusammenziehend, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit blutrother Farbe aufgenom-

Styracin. genannt. Man gewinnt es, indem man den flüssigen Styrax zunächst mit e wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron auskocht, um die freie Säure au ziehen, das zurückbleibende Harz mit kaltem Weingeist abwäscht, um beigeme farbige Stoffe zu lösen, und den Rückstand aus einer Mischung von Wein und Aether wiederholt umkrystallisirt. Es ist farb-, geruch- und geschmac in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist wenig, in kochendem und in Ae sehr löslich. Durch kochende starke Kalilauge zerfällt es in Zimmtsäure, we an das Kali übergeht, und Zimmtalkohol, welcher, wenn das Kochen in ei Destillirgefäss vorgenommen wird, mit den Wasserdämpfen übergeht und sich eine ölige Schicht abscheidet, die nach einiger Zeit in lange glänzende Krys nadeln erstarrt. Aus dem zurückbleibenden mit Wasser aufgenommenen al schen Rückstand wird durch Salzsäure die Zimmtsäure abgeschieden. Sie ist Benzoësäure sehr ähnlich, wird aber bei der Sublimation zum Theil zersetzt. mit kochendem Wasser bereitete Lösung entwickelt beim Zusatze von über gansauren Kali oder bei gelindem Erwärmen mit etwas chromsaurem Kali Schwefelsäure den Geruch nach Bittermandelöl, indem sie hierbei zunächs letzteres und bei einer hinreichenden Menge des oxydirenden Agens endlic Benzoësäure übergeht. Im thierischen Organismus wird sie ebenfalls zu Ben säure oxydirt und findet sich dann im Harn als Hippursäure vor.

11. Bernsteinsäure.

Wasserleer (Bernsteinsäureanhydrid): $C^8H^4O^6$ oder $(C^4H^4 2C^2O^2)O^2$
(Aethylenbicarboxylsäure oder Succinoxylsäure) $= \bar{S}u = 100$.
Hydrat (Bernsteinsäurehydrat): $= 2HO, \bar{S}u = 118$.

Vorkommen und Erzeugung von Bernsteinsäure. § 162. Die **Bernsteinsäure** (*Acidum succinicum*) findet sich fossilen Bernsteinharz in grösster Menge fertig gebildet vor, daher a der Name; sie wird aber ausserdem noch in manchen Pflanzen *Lact Absynthium*) und thierischen Secreten angetroffen, und tritt auch hä als Entmischungsproduct organischer Körper auf. Werden nichtflücht Fettstoffe oder deren fette Verseifungsproducte, ebenso auch Wachs haltend mit erneuerten Mengen mässig concentrirter Salpetersäure in Wärme behandelt, so erleiden sie eine fortschreitende Oxydation, de Endproduct Bernsteinsäure ist (vgl. S. 276). Bernsteinsäure entsteht a in geringer Menge im Verlaufe der weinigen Gährung, ebenso bei Zersetzung der Aepfelsäure und einiger ihrer Abkömmlinge (Maleinsäu Fumarsäure), des Asparagins und der Asparaginsäure unter dem Einflu von Fermenten (vgl. S. 287). Endlich kann Bernsteinsäure auch du einfache Desoxydation (mittelst Iodwasserstoffsäure) aus der Aepfel- u Weinsäure erzeugt werden, und umgekehrt kann sie auch in diese bei Säuren wieder zurückgeführt werden. Ueber die Erzeugung von Bernste säure aus Cyanäthylèn vgl. S. 276.

Reinigung der Bernsteinsäure. Zum arzneilichen Gebrauche dient ausschliesslich die aus dem Bernstein du trockene Destillation gewonnene Säure, welche mit brenzlichem Oele durchdr gen als rohe Bernsteinsäure (*Acidum succinicum crudum*, ehemals *Sal suc volatile empyreumaticum*) in den Handel kommt. Man reinigt in pharmaceutisc Laboratorien diese rohe Säure durch Auflösen in 15—20 Theilen heissen Wasse am besten in einem Porcellantopfe mit Ausguss, hinstellen an einen warmen O damit das Oel sich auf der Oberfläche ansammle, und dann Abfliessenlassen in genässtes Papierfilter, dessen Wandungen vorgängig mit feinem Kohlenpul überstreut sind. Dieses Abfliessenlassen bewerkstelligt man am besten mitte eines zweischenkeligen Hebers, dessen innerer Schenkel bis auf den Boden d Gefässes gesenkt wird, der äussere aber in eine feine Spitze ausgezogen ist, dass die Flüssigkeit nur in dem Maasse ausfliessen kann, als sie durch das Filt hindurchfiltrirt. Der Heber wird vorher mit lauem Wasser gefüllt. Nach Abfl

irt, und es scheidet sich letzteres bei Behandlung der Cholsäure mit überschüs-gem Alkali in der Siedehitze unter Theilnahme von 2 Aeq. Wasser in der Form n Glycocoll (Amidoessigsäure, Amidacetoxylsäure) aus, nämlich:

$$HO, C^{48}H^{38}(C^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{NH^2} O^2)O^9 + 2HO =$$

$$HO, C^{48}H^{39}O^9 + HO, C^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{NH^2} O^3.$$

Glyco- und Taurocholalsäure.

Die Cholsäure wird daher auch **Glycocholalsäure** genannt. In der Cho-insäure ist das Substituens ein schwefelhaltiges Molecül und wandelt sich bei r durch chemische Agentien (Alkalien, Mineralsäuren, Fermente) veranlassten paltung der Choleinsäure ebenfalls unter Mitwirkung von 2 Aeq. Wasser in die ter dem Namen Taurin bekannte Substanz um. Daher auch der Name **Tauro-holalsäure** für Choleinsäure. Die elementare Zusammensetzung des Taurins tspricht den Verhältnissen $C^4H^7NS^2O^6$. Es ist isomer mit zweifach-schwefelig-aurem Acetaldehyd-Ammoniak ($C^4H^4O^2, NH^3 2SO^2$), und verhält sich beim Ein-ampfen mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in der That genau so ie in Bezug auf letztere Verbindung unter solchen Verhältnissen *a priori* erwar-t werden kann. Es tritt bei einem gewissen Zeitpunkt Entwickelung von asserstoffgas und von Ammoniakgas ein, und lässt man, sobald diese letztere fgehört, erkalten und untersucht den Rückstand, so findet man darin essigsaures d schwefeligsaures Kali. Nichtsdestoweniger sind aber beide Körper durchaus cht identisch, und zeigen in ihrem übrigen Verhalten ganz abweichende Ver-ltnisse. Das Taurin bildet leicht grosse, säulenförmige, farblose, durchsichtige rystalle, ist in Weingeist und Aether nicht löslich, löslich in 15 Th. Wasser; diese sung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geruchlos und fast auch geschmack-s, verdünnte Säuren entwickeln daraus keine schwefelige Säure, Alkalien kein mmoniak, reducirt nicht Silberoxyd. Zweifach-schwefeligsaures Acetaldehyd-mmoniak verhält sich mehrentheils entgegengesetzt. Mit Taurin isomer, aber ch metamer ist ausserdem noch das Isäthionamid, welches entsteht, wenn isä-ionsaures Ammoniumoxyd ($NH^4O, C^4H^5S^2O^7$ oder $NH^4O, C^2 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^2H^3} O 2SO^3$) allmä-g bis auf 200° C. erwärmt und dabei längere Zeit erhalten wird. Es entweichen gen 10—12 % Wasser (= 2 Aeq.) und der Rückstand giebt bei der Behand-ng mit Wasser und Krystallisirenlassen der wässerigen Lösung Krystalle von aurin. Es verhalten sich somit Isäthionamid und Taurin zu einander wie Carb-mid zu Harnstoff, auch werden beide durch salpeterige Säure in Isäthionsäure bergeführt. Das mit dem isäthionsauren Ammoniumoxyd isomere (heteromere) therschwefelsaure Ammoniumoxyd oder schwefelsaure Aethyloxyd-Ammonium-xyd ($AeO, NH^4O 2SO^3$) liefert bei gleicher Behandlung kein Taurin, da es schon nter 110° C. sich zu zersetzen beginnt unter Ausgabe von Weingeist, Aether nd Weinöl. Das Taurin kann, dem Urethan (carbaminsaures Aethyloxyd = $AeO, (NH^2CO)CO^2$) entsprechend als sulfaminsaures Aethyloxyd = $AeO, (NH^2SO^2, SO^3)$ der auch der obigen Zersetzungsweise durch Kalihydrat entsprechend, als Aether-chwefeligsäure ($AeO HO 2SO^2$), in deren Aethyl 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. mid (NH^2) substituirt ist, also = $C^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NH^2} O, HO 2SO^2$, aufgefasst werden, und das ubstituens in der Taurocholalsäure wäre im letzteren Falle Schwefeligsäureäther C^4H^5O, SO^2), in dessen Aethyloxyd 1 Aeq. Wasserstoff durch Schwefeligsäureamid NH^2, SO oder $N \genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{SO}$) vertreten ist, also = $C^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{(NH^2, SO)} O, SO^2$.

Taurin und dessen Isomere.

Reaction auf Cholalsäure und Galle überhaupt.

Cholalsäure, sowohl rein, als auch in dem Zustande, in welchem sie in der Galle enthal-n ist, mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure und etwas Zucker im Wasserbade gelinde wärmt, färbt sich violettroth.

Galle-farbstoff.

Die Cholsäure und die Choleinsäure sind beide farblos. Die Galle selbst ist rünlichbraun gefärbt; sie verdankt diese Farbe einem eigenthümlichen Farbstoffe, em Gallenbraun (Bilifulvin, Biliphäin). Dieser Farbstoff ist im frischen Zustande urch sein Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure charakterisirt. Versetzt an nämlich eine Lösung desselben in einem Kelchglase mit starker Salpetersäure ropfenweis und ohne umzuschütteln, [...]det sich im untern Theile der Flüssig-

keit eine Zone, die durch Grün, Blau und Violett in's Rothe übergeht, dann schmutziggelb wird. Dieser Farbstoff bildet zuweilen in der Gallenblase cretionen, welche die genannten Reactionen zeigen, oder auch nicht. Mehrent

Gallensteine.

werden aber die sogenannten Gallensteine wesentlich von einer eigenthümli unverseifbaren Fettsubstanz ausgemacht, welche Cholesterin (Gallentalg) nannt wird und deren elementare Zusammensetzung den Verhältnissen $C^{36}H$ 2Aq. entspricht. Es schmilzt bei 145° unter Verlust des Krystallwassers destillirt bei 360° unverändert über; es ist in Wasser unlöslich, löslich in V geist und besonders reichlich in Aether.

Eine Art von Gallenconcrementen scheinen auch die sogenannten orientalis Bezoare zu sein, denn sie werden zum Theil von einer der Cholalsäure nahe stehenden Säure ausgemacht, welche den Namen Lithofellinsäure erh hat, in Betreff der elementaren Zusammensetzung den Verhältnissen $HO, C^{40}H$ entspricht und mit Schwefelsäure und Zucker dieselbe Reaction wie die Ga säure darbietet. Andere Bezoare bestehen wesentlich aus Ellagsäure, e Umwandelungsproducte der Gallusgerbsäure, und sind Darmconcretionen ma pflanzenfressenden Thiere, besonders der persischen wilden Ziegen. Die nannten deutschen Bezoare, ehemals unter dem Namen *Aegagropilae* offic stammen von der gemeinen Gemse ab, und bestehen meistens aus verfilzten P zenfasern und Thierhaaren, welche mit einem lederartigen Ueberzuge von trocknetem Schleime überdeckt sind.

14. Stickstoff.

N = 14.

Entdeckung des Stickstoffs.

§ 169. Der Stickstoff, welcher die materielle Grundlage der Hauptgemengtheile der atmosphärischen Luft, des Stickstoffgases Stickgases, bildet, wurde 1772 von Rutherford, 1774 und 1775 Scheele und Lavoisier als ein Körper eigener Art erkannt und verschiedenen Namen (phlogistisirte Luft, verdorbene Luft) belegt. der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur gab Lavoisier selben den Namen Azot (aus dem Griechischen entlehnt von *α privat* und ζωή, Leben), welchen Hermbstädt, der deutsche Uebersetzer Lavoisier's Fundamentalwerke, durch Stickstoff wiedergab, das atmosphärische Stickstoffgas an der das Athmen unterhalte Function der atmosphärischen Luft nicht allein keinen Antheil ni sondern für sich allein sogar das Leben erstickt. Der Name ist nicht gut gewählt, denn er drückt etwas aus, was nicht gerade diese allein, sondern auch jede andere, die nicht Sauerstoffgas ist, auszeic Nur die Sauerstoffluft ist dauernd zur Unterhaltung des Athmens taug Man nennt daher auch im gewöhnlichen Leben jede zum Athmen unt liche Luft Stickluft, gleichviel ob sie Stickstoff oder ein anderes Sub enthält. Besser ist der ebenfalls übliche Name Nitrogen, d. h. s tererzeugender Stoff; denn es ist in der That eine ausschliessliche Ei thümlichkeit des Stickstoffs, in chemischer Verbindung mit Sauerstof Säure, welche im Salpeter enthalten ist, die Salpetersäure, zu erzeu Von diesem Namen ist auch das chemische Zeichen des Stickstoffs hergenommen.

In freiem Zustande ist der Stickstoff immer luftförmig und führt Namen Stickstoffgas oder Stickgas. Das Stickgas ist farb-, geruch- geschmacklos, weder brennbar, noch verbrennend, nicht verflüssig weder durch saure, noch durch alkalische Flüssigkeiten absorbirbar. bleibt mehrentheils zurück, wenn durch irgend ein Mittel der Luft,

der es 79 Volumprocente ausmacht, der Sauerstoff entzogen wird, denn nur wenige Körper (z. B. Kohlenstoff unter Mitwirkung von Kalium, ferner Bor und Titan) sind fähig, den atmosphärischen Stickstoff chemisch zu binden.

Wirksamkeit des atmosphärischen Stickgases.

Obgleich das atmosphärische Stickgas, wie gesagt, nur an wenigen der in der atmosphärischen Luft vor sich gehenden chemischen Processen einen directen Antheil nimmt, so ist doch nichtsdestoweniger sein Dasein in vielen Beziehungen von höchster Wichtigkeit und zur Erhaltung des gegenwärtigen Zustandes der Dinge auf der Erde unerlässlich. Bestände die atmosphärische Luft aus Sauerstoffgas allein, so wäre an eine Regulirung des Feuers nicht zu denken und eine einmal ausgebrochene Feuersbrunst unauslöschbar. Ebenso wäre das Leben in einer solchen Luft für die Dauer nicht möglich. Der Lebensact würde in einem solchen Grade sich steigern, dass die Werkstätte des Lebens, der thierische Körper, sehr bald der Vernichtung anheimfallen müsste. Das Stickgas dient gleichsam als Dämpfer und könnte in dieser Beziehung durch kein anderes Gas ersetzt werden. Ausserdem ist auch das Stickgas wirksam durch sein Gewicht, folglich durch den wesentlichen Antheil, den es am atmosphärischen Drucke nimmt, welcher für den Fortbestand des gegenwärtigen Zustandes der Dinge so höchst wichtig ist.

Anderweitiges Vorkommen des Stickstoffes.

Der Stickstoff ist übrigens nicht blos in der atmosphärischen Luft, sondern auch im Zustande chemischer Verbindung in vielen anderen Körpern vorhanden, so mit Sauerstoff verbunden als Salpetersäure in den natürlichen Salpetersäuresalzen, mit Wasserstoff als kohlensaures Ammoniumoxyd in den vulkanischen Ausdünstungen, endlich macht derselbe einen nie fehlenden Bestandtheil aller organisirten Wesen aus, daher auch die bei einigen Schriftstellern gebräuchliche Benennung Zoogén, Lebenerzeuger. Manche Theile des thierischen Körpers sind besonders reich an Stickstoff, so das Fleisch und das Blut, welche im trockenen Zustande gegen 15 % davon enthalten, ebenso das Horn, die Wolle, die Seide. Die Thiere entnehmen aber den zur Bildung und Unterhaltung ihrer stickstoffhaltigen Organe erforderlichen Stickstoff nicht aus der Luft, denn der atmosphärische Stickstoff ist durch den thierischen Körper nicht assimilirbar, sondern aus ihren Nahrungsmitteln, welche wieder von Thieren und in letzter Instanz von Pflanzen abstammen. In der That sind auch die Thier- und Pflanzentheile, welche vorzugsweise als Nahrungsmittel dienen, sehr stickstoffhaltig. Der Stickstoffgehalt des Pflanzenkörpers stammt aber ebenfalls nicht von dem atmosphärischen Stickstoff ab, sondern von einer eigenthümlichen, sehr stickstoffreichen chemischen Zusammensetzung, welche im Boden, im Wasser, in der Luft sehr verbreitet ist und Ammonium genannt wird.

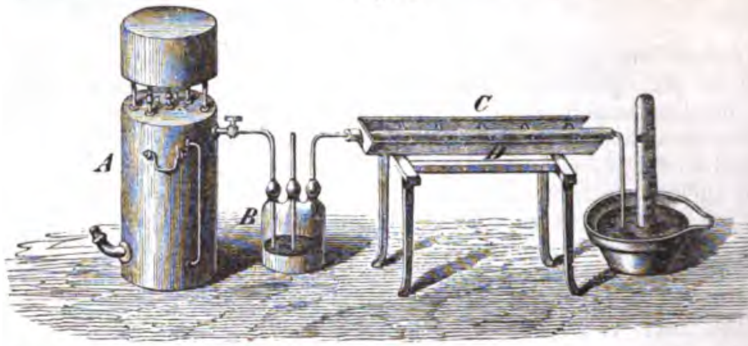
Gewinnung reinen Stickgases.

Reines Stickgas bleibt zurück, wenn man atmosphärische Luft mit irgend einem sauerstoffabsorbirenden Körper unter den dazu geeigneten Verhältnissen in Wechselwirkung bringt, so, wenn man atmosphärische Luft mit einem Gemenge aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalkmilch, mit pulverigem metallischen Kupfer und etwas verdünntem Salmiakgeiste (Schönbein), mit Schwefelleberlösung, mit angefeuchtetem fein zertheilten Blei, mit Kalilösung und Pyrogallussäure schüttelt, oder über rothglühendes metallisches Kupfer langsam strömen lässt (Fig. 106). Der Gasbehälter *A* enthält atmosphärische Luft, welche durch Wasser herausgetrieben wird, die Mittelflasche *B* enthält englische Schwefelsäure, um die Feuchtigkeit zurückzuhalten, das Rohr *C* endlich ist mit Kupferdrehspänen

Gewinnung reinen Stickgases

gefüllt und wird in dem Verbrennungsrohre *D* bis zum Glühen erhitzt. – kann auch reines Stickgas erhalten durch Zersetzung stickstoffhaltiger chem

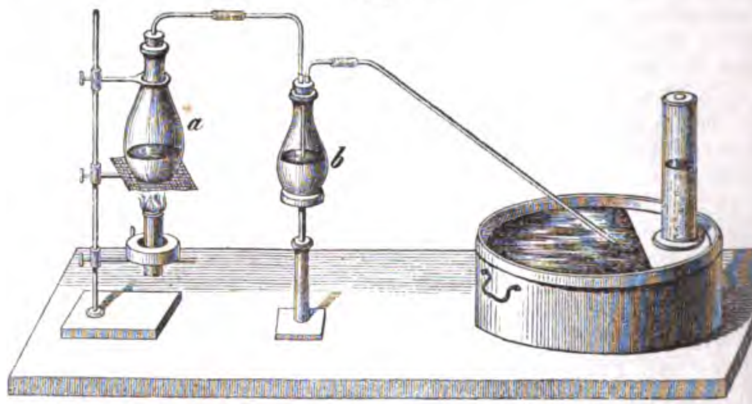
Fig. 106.



aus Salpeter,

Verbindungen, so durch glühendes Erhitzen von salpetersaurem Kali mit Uebermaasse von Eisenfeile ($10 Fe + 3 KONO^5 = 5 Fe^2O^3 3 KO + 3 N$), durch Einleiten von Chlorgas in wässerigen Salmiakgeist ($4 NH^3$ + 3 $3(NH^4, Cl) + N$), wobei man jedoch ganz besonders darauf zu achten hat stets Ammoniak im Ueberschuss vorhanden sei, gegenfalls gleichzeitig eine gefährliche Verbindung von Chlor mit Stickstoff sich erzeugt. Man kann des in Fig. 107 dargestellten Apparates sich bedienen. In der Flasche

Fig. 107.



aus Salmiakgeist

Chlorwasserstoffsäure und chromsaures Kali, in *b* Salmiakgeist enthalte letzterer concentrirt, so verursacht jede einströmende Blase von Chlorgas e Feuererscheinung begleitete Explosion, welche jedoch gefahrlos ist. Das au Weise gewonnene Stickgas enthält aber, nach der Beobachtung von A. A son, stets Sauerstoffgas (zuweilen bis 14 %) beigemengt, was auf einen z gleichzeitigen Process, bei welchem Wasser zersetzt wird, hinweist, n $5 NH^3 + HO + 4 Cl = 4 NH^4 Cl + O + N$.

und salpeterigsaurem Ammoniumoxyd.

Leitet man das Gas, welches sich bei behutsamem Erwärmen von 1 Th. mit 10 Th. Salpetersäure von 1,36 entwickelt, in Kalilauge von 1,38 spec. bis die Lauge eine schwache saure Reaction angenommen hat, so ist in nun salpetersaures und salpetrigsaures Kali enthalten. Wird diese Flüs durch Zusatz von etwas frischer Kalilauge etwas alkalisch gemacht und mit dem dreifachen Volum einer concentrirten Auflösung von Chloramm vermischt, so ist in Folge einer vor sich gegangenen Wechselzersetzung d peterigsaure Kali in salpeterigsaures Ammoniumoxyd übergeführt, welche

ıen der Lösung in Wasser und Stickgas zerfällt, nämlich: $NH^4,O,NO^5 =$ 2N. Auch dieses Verhalten kann zur Gewinnung von reinem Stickgas werden, und zwar ebenfalls unter Benutzung des in der vorhergehenden largestellten Apparats. Die Flasche *b* enthält in letzterem Falle etwas ıte Schwefelsäure, um das beigemengte Ammoniakgas zurückzuhalten.

70. Man erkennt den Stickstoff in Gasform als solchen an seinen eben ›benen negativen Eigenschaften, und positiv an der Entstehung von Salıre, wenn innerhalb eines Gemenges desselben mit Sauerstoffgase aus einer)effnung ausströmendes Wasserstoffgas entzündet wird. In dem sich bil- und an den Wänden des Gefässes verdichtenden Wasserdampfe kann auf te Weise die Salpetersäure nachgewiesen werden. In organischen Verbin- kann der Stickstoff erkannt werden, indem man diese solchen Einwirkunısetzt, wobei deren Stickstoff in leicht zu erkennendes Ammoniak oder in ıinder leicht erkennbares Cyan übergeführt werden muss, falls derselbe in dem fraglichen Körper gegenwärtig ist. — Behufs der Ueberführung ıoniak wird eine kleine Probe, etwa 5 Grane oder 0,3 Grmm., von der ız mit der 15- bis 20fachen Menge Natronkalk, einem innigen Gemenge aus ıydrat und gebranntem Kalk, gemischt, in eine Probirröhre geschüttet, in ine zweite, an beiden Enden offene, in tte kugelförmig erweiterte Röhre ge- (Fig. 108), in deren oberem Theile ein feuchten Curcumapapiers mittelst eines ıgesetzten Korkpfropfens befestigt ist, ırauf das Gemisch allmälig von oben ıten über der Weingeistlampe stark er- Durch das Wasser des alkalischen Hyırd die organische Substanz oxydirt, es t Kohlensäure, welche mit den Alkalien rbindet, während der abgeschiedene Was- mit dem Stickstoff der organischen Substanz zu Ammoniak sich vereinigt, ; nach oben entweicht, eine Bräunung des Papiers veranlasst und auch den Geruch wahrgenommen werden kann. In der Kugel sammelt sich ammoniakhaltiges Wasser. Giesst man dieses auf einen Glasstab und hält ıtzteren über ein Uhrglas, worin einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure ent- sind, so bildet sich um den Stab herum ein weisser Nebel von staubigem ımonium.

Erkennung des Stickstoffs durch Ueberführung in Salpetersäure und in Ammoniak

Fig. 108.



ɛ Ueberführung in Cyan und dessen Erkennung geschieht folgendermaassen: hüttet eine kleine Probe, etwa $^1/_2$ bis 1 Gran, von der sehr gut ausgeıten fraglichen Substanz in eine etwa 4 Zoll lange und 2 Linien weite, an Ende verschlossene Glasröhre, legt darüber ein Stückchen Kalium von der eines Senfkorns und erhitzt das Ganze über der Weingeistlampe zum Glü- Man lässt erkalten, schneidet das untere Ende der Röhre mit einer kantigen b, zerstösst es in einem kleinen Mörser, giesst dann etwas Wasser darauf, durch ein kleines Filter und fügt einige Tropfen Eisenvitriollösung und etwas Salzsäure hinzu. War Stickstoff vorhanden gewesen, so erscheint ıre Mischung blau und allmälig bildet sich ein blauer Absatz von Berliner- Eisencyanür-Cyanid). Der chemische Vorgang hierbei ist folgender: Beim der kohlen- und stickstoffhaltigen Substanz mit Kalium ist Cyankalium den, welches nebst dem gleichzeitig erzeugten Kaliumoxyd vom Wasser wird. Indem man nun zu der Flüssigkeit Eisenoxyduloxydlösung zusetzt, ıs der letzteren durch das Kali Eisenoxydul und Eisenoxyd gefällt. Zwi- ›rsterem und dem Cyankalium findet ein partieller Wechseltausch statt, in dessen Sauerstoffkalium und Eisencyanür entstehen, welches mit dem un- t gebliebenen Cyankalium zu Kaliumeisencyanür oder Blutlaugensalz sich let (nämlich: $3KCy + FeO = KO + 2KCy,FeCy$). Wird nun zu dem ge eine Säure zugesetzt, so löst sich das gefällte Eisenoxyd auf, es entsteht enoxydsalz, und alsbald findet zwischen diesem und dem Kaliumeisencyanür ls eine Reaction statt, als deren Erfolg sich das Berlinerblau kundgiebt.

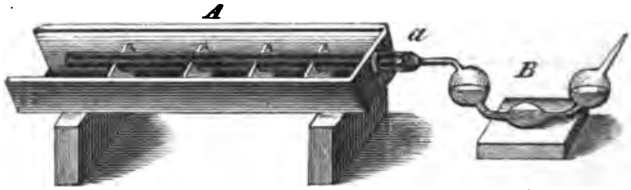
Erkennung des Stickstoffs durch Ueberführung in Cyan.

ɛ quantitative Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Körper ge- ebenfalls am zweckmässigsten durch Ueberführung desselben in Ammoniak.

Quantitative Bestimmung des Stickstoffs.

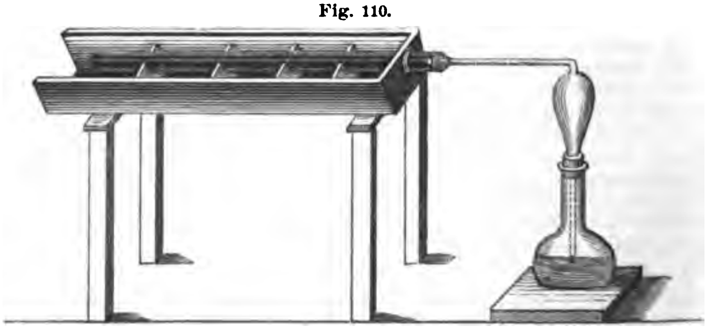
Man vermischt zu diesem Zwecke in einem erwärmten Mischungsmörser ein wogene Menge (0,3 bis 0,5 Grmm. je nach dem grössern oder geringern I thum an Stickstoff) von der wohl ausgetrockneten Substanz mit einem gr Uebermaass von Natronkalk, so dass das Gemenge das Verbrennungsrohr über die Hälfte anfüllt, schüttet es in das Verbrennungsrohr (Fig. 109), r

Fig. 109.



den Mörser von dem, was von dem Gemisch daran haften geblieben, dad dass man ihn mit etwa $^1/_3$ so viel Natronkalk, als man zur Mischung verbr abreibt, diesen und dann noch etwa eben so viel nachfüllt und dann e einen frisch ausgeglüheten Asbestpfropfen einschiebt, um zu verhindern, das dem pulverigen Natronkalke Theile durch den Gasstrom fortgeführt w Man klopft die Röhre etwas auf, legt dieselbe dann in den Verbrennungsofe dass das vordere leere Ende *a* etwas herausragt, und verbindet dieses luf mit dem Kugelapparat *B*, worin verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthalte Man umgiebt zuerst den vordern Theil der Röhre mit glühenden Kohlen rückt, wenn dieser glüht, den Schirm allmälig nach hinten, so dass die Mis aus der organischen Substanz und dem Natronkalk erhitzt wird, bis zulet ganze Röhre roth glüht. Die Verbrennung des Kohlenstoffs findet hierbei schon erwähnt, auf Kosten des Sauerstoffs des Hydratwassers des Alkali's die Kohlensäure tritt an das Alkali, während Wasserstoffgas, Kohlenwasse gas und Ammoniakgas durch die Chlorwasserstoffsäure strömen. Das Amm gas wird vollständig zurückgehalten, indem es mit Chlorwasserstoff zu Chl monium sich umsetzt ($NH^3 + HCl = NH^4,Cl$), welches in der Flüssigkeit bleibt. Nach Vollendung des Versuches wird das Chlorammonium in zweckı ger Art als Ammonium-Platinchlorid ($AmCl,PtCl^2 = 18 + 35{,}5 + 99 +$ 223,5) abgeschieden und aus dem Gewichte dieses letzteren durch Di mit 16 die Quantität des Stickstoffs berechnet (nämlich: $\frac{223{,}5}{14} = 16$, fo $\frac{x(AmCl,PtCl^2)}{16} = x\,N$). Man kann auch das gesammelte Ammonium-Platinc (Platinsalmiak) in einem tarirten kleinen Porcellantiegel glühen und dann da wicht des zurückgebliebenen Platins bestimmen. 99 Platin entsprechen, wi dem Obigen hervorgeht, 14 Stickstoff. $\frac{99}{14} = 7{,}07$, folglich $\frac{x\,Pt}{7{,}07} = x\,N$. — kürzerem Wege gelangt man zu demselben Ziele, d. h. zur quantitativen B

Fig. 110.



nung des Stickstoffgehalts, wenn man das erzeugte Ammoniak mit Anwendung des in Fig. 110 dargestellten Apparates in ein bestimmtes Volum einer verdünnten Schwefelsäure leitet, deren neutralisirende Wirksamkeit für eine verdünnte Ammoniakflüssigkeit von bekanntem Gehalt durch einen vorgängigen Versuch festgestellt worden ist. Nachdem die Verbrennung beendigt wird die neutralisirende Wirksamkeit von Neuem ermittelt und so die Ammoniakmenge erkannt, welche bei der Verbrennung erzeugt wurde. Diese durch 1,2143 getheilt (denn $\frac{NH^3 = 17}{N = 14} = 1{,}2143$) giebt als Quotienten die entsprechende Menge Stickstoff. Quantitative Bestimmung des Stickstoffs.

§ 171. Seinem chemischen Verhalten nach gehört der Stickstoff zu den Metalloiden. Sein chemisches Aequiv. ist = 14, das Aequiv. des Wasserstoffs als Einheit genommen. Wird letzteres durch H ausgedrückt, so ist das Aequiv. des Stickstoffs = N. Bei den chemischen Schriftstellern jedoch, welche mit H ein Volum, folglich $^1/_2$ Aequiv. Wasserstoff bezeichnen, dessen Aequiv. also durch H oder vH^2 ausdrücken, bedeutet N demgemäss auch 1 Volum oder $^1/_2$ Aequiv. Stickstoff und hat somit nur den Werth von 7. Das Aequiv. des Stickstoffs wird in solchem Falle durch N oder vN^2 ausgedrückt. Die chemische Vereinigung des Stickstoffs mit anderen Elementen geht mehrentheils nur auf mittelbarem Wege vor sich (eine Ausnahme bietet z. B. das Bor dar, vgl. S. 158), auch sind die entstandenen Verbindungen mehrentheils leicht wieder zersetzbar, und zwar in vielen Fällen unter Explosion, wie denn überhaupt das Explodiren, d. h. die von Gasentwickelung begleitete plötzliche Trennung chemisch verbundener Körper, die Stickstoffverbindungen ganz besonders auszeichnet. Zusammensetzungen dieser Art sind vor allen anderen die Verbindungen des Stickstoffs mit Schwefel, Selen, Chlor, Iod und Brom, und die sogenannten Knallsäuresalze, deren Explosivität durch darin enthaltene Stickstoffmetalle (Nitrüre) bedingt wird. Unter allen Stickstoffverbindungen ist ausnahmsweise der Phosphorstickstoff durch seine grosse Stabilität und den Widerstand, den er der Einwirkung chemischer Agentien entgegensetzt, ausgezeichnet. In pharmaceutischer Beziehung besonders wichtig sind die Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, mit Wasserstoff und mit Kohlenstoff. Zu den ersteren gehören die Salpetersäure, zu den zweiten das Ammoniak und Ammonium, zu den dritten endlich das Cyan. Das Ammonium ist ein Metall, das Cyan ein Oxygenoid. Chemisches Verhalten des Stickstoffs.

Stickstoff und Sauerstoff.

1. Salpetersäure.

Wasserleer: $NO^5 = 54$.
Erstes Hydrat: $HO\,NO^5 = 63$.
Spec. Gew. = 1,40: $4HO,NO^5 = 90$.
" " = 1,37: $5HO,NO^5 = 99$.
" " = 1,180: $18HO,NO^5 = 216$.

§ 172. Wenn stickstoffhaltige organische Körper verwesen, d. h. bei Gegenwart von Feuchtigkeit, Luft und einer mittleren Temperatur sich entmischen, so geht deren Stickstoff grösstentheils in kohlensaures, zum Theil aber auch in salpetersaures Ammoniumoxyd über. Sind gleichzeitig basische Mineralkörper vorhanden, so erleidet fast alles Ammonium, in dem Maasse als es entsteht, auf Kosten atmosphärischen Sauerstoffs Bildung von Salpetersäure.

Vorkommen von Salpetersäure-Salzen.

eine Oxydation zu Wasser und Salpetersäure, welche mit den vorhandenen Basen Salpetersäuresalze bildet, die mit den Ueberresten des Materials ein Gemenge liefern, das Salpetererde genannt wird. Hiermit in Uebereinstimmung steht die von Kuhlmann beobachtete Thatsache, dass, wenn ein Gemenge aus Ammoniakgas und atmosphärischer Luft über bis 300° erhitztes schwammiges Platin geleitet wird, neben Wasser auch Salpetersäure und salpeterige Säure entstehen. — Aus der in der obigen Weise gewonnenen Salpetererde werden durch Behandlung mit Wasser die darin enthaltenen Verbindungen von Salpetersäure mit Kali, Natron, Kalk und Magnesia ausgezogen und darauf mittelst wohlfeiler Kaliumsalze anderer Art die gesammte Salpetersäure auf Kali übergetragen, womit erstere eine leicht krystallisirende und darum von den fremden Salzen leicht trennbare Verbindung, den Salpeter im engeren Sinne, eingeht, und woraus durch Schwefelsäure die Salpetersäure in reinem Zustande abgeschieden werden kann. Salpetersäuresalze kommen übrigens auch im Mineralreiche fertig gebildet vor; so werden z. B. in Südamerika mächtige Ablagerungen von Natronsalpeter angetroffen und behufs dessen Verwendung zur Fabrikation von Kalisalpeter (durch Wechselzersetzung mit Chlorkalium) und Salpetersäure und als Düngmittel ausgebeutet. — Salpetersäure ist die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffes, es sind darin auf 1 Aequiv. des letzteren, = 14, 5 Aequiv. Sauerstoff, = 40, enthalten, was durch die Formel $NO^5 = 54$ ausgedrückt wird. Die gewöhnliche Salpetersäure ist eine Auflösung dieser Verbindung in Wasser und wird im Grossen durch Destillation von Salpetersäuresalzen, mehrentheils salpetersaures Natron, mit concentrirter Schwefelsäure aus gusseisernen Cylindern über freiem Feuer gewonnen. In pharmaceutischen Laboratorien wendet man zu solchem Zwecke ausschliesslich Glasretorten an und am zweckmässigsten salpetersaures Kali, weil man hierbei gleichzeitig ein zu anderweitigen Zwecken benutzbares Nebenproduct, zweifach-schwefelsaures Kali, erhält. Man verfährt folgendermaassen:

Bereitung der Salpetersäure in pharmaceutischen Laboratorien.

a. Man schüttet in eine trockene Retorte, welche nicht tubulirt zu sein braucht und von den darin zu behandelnden Substanzen bis zu $^3/_4$ angefüllt werden kann, 12 Gewichtstheile gereinigten Kalisalpeter in etwa haselnussgrossen Stücken oder kleiner, und darauf mit Hülfe eines langen, am äussersten Ende etwas trichterförmig ausgeweiteten Glasrohres 13 Gewichtstheile englische Schwefelsäure, setzt dann die Retorte mit möglichst abwärts geneigtem Halse in eine Sandkapelle, so dass ungefähr $^3/_4$—1 Zoll hoch Sand darunter liegt, und überschüttet endlich die Retorte ganz mit Sand, indem man durch einen Kranz von Lehm das Zurückfliessen desselben verhindert. Man legt eine Vorlage vor, so dass der Hals der Retorte bis in die Wölbung reicht, und erwärmt dann die Capelle allmälig durch untergelegtes Feuer. Wenn ungefähr $^1/_2$ Gewichtstheil Flüssigkeit überdestillirt ist, und durch diese etwaige geringe Spuren von Schwefelsäure, welche beim Herausnehmen der Trichterröhre möglicherweise in dem Retortenhalse zurückgeblieben sein könnten, herabgespült worden sind, nimmt man mit der angemessenen Vorsicht die Vorlage hinweg und lässt einige Tropfen von dem Ueberdestillirenden in etwas von einer stark verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen, — findet keine Trübung statt, so ist die jetzt überdestillirende Säure rein, und man legt eine neue vorher etwas erwärmte Vorlage vor. Hätte aber noch eine Trübung der Silberlösung stattgefunden, so müsste, bevor man diesen Wechsel vornähme, die Destillation noch eine kurze Weile fortgesetzt werden. Nachdem die zweite Vorlage vorgesetzt worden, wird mit der Destillation bei allmälig verstärktem Feuer fortgefahren, bis der Inhalt der Retorte ölähnlich fliesst, was man leicht erkennen kann, wenn man je zuweilen den obern Theil der Retorte vom Sande entblösst. Sobald der bemerkte

$3 Fe^2Cl^3 + 3 HO$

$\frac{x Fe}{3,11} = x NO^5$. —

in Ammoniak ist

.entrirter Schwe- **Rothe Salpetersäure.**
.ali erforderlich,
·. Schwefelsäure,
Vorlage, welche **Gewinnung derselben.**
tillation bei all-
Feuer unterwor-
zt; es destillirt
setzter Salpeter

$OHO\ 2SO^3$).

ıng des Feuers
letzteren Salzen
n allmälig eben-
t in Folge der
rat ($HONO^5$ =
ɪetersäurehydrat
rstoff mit Unter-
·itungsrohr ent-
zurück, welches
·te muss geräu-

in Folge des

krystallinisch, wird bei nahe 30° flüssig, siedet bei 45°, ist von geringer Beständigkeit und zerfällt leicht in Sauerstoff und Untersalpetersäure. In zugeschmolzenen Glasröhren verwahrt, erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit eine spontane Zersetzung, wobei die Röhren zertrümmert werden.

Reinigung der rohen Salpetersäure.

b. Wenn man weder des zweifach-schwefelsauren Kali's noch auch der sehr conc. Salpetersäure bedarf, so kann mit Anwendung der im Handel zu sehr billigem Preise vorkommenden rohen Salpetersäure von 1,36 bis 1,40 spec. Gewicht, welche gewöhnlich nur durch wenig Salz- und Schwefelsäure, Kieselsäure und Kalk verunreigt ist, eine sehr reine Salpetersäure auf die ökonomischeste Weise gewonnen werden. Zu diesem Behufe füllt man eine tubulirte, in einer Sandkapelle befindliche Retorte bis zu etwa $^3/_4$ voll mit dieser Säure, bedeckt die Retorte ganz mit Sand, legt einen Kolben vor und destillirt bei mässigem Feuer, bis ungefähr $^1/_{10}$ des Ganzen überdestillirt ist. Man nimmt nun mit der angemessenen Vorsicht die Vorlage hinweg und lässt das Nachtröpfelnde in etwas stark verdünnte Silberlösung fallen. Wird diese noch getrübt (was übrigens bei Anwendung einer Säure von der angegebenen Stärke kaum je der Fall sein dürfte), so muss die abgenommene Vorlage von Neuem vorgelegt und mit der Destillation noch eine Zeitlang fortgefahren werden, bis das Destillirende die Silberlösung nicht weiter trübt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, vertauscht man die Vorlage mit einer neuen, geräumigen und reinen, welche bereits etwas vorerwärmt worden, und setzt die Destillation ohne Lutirung fort, bis ungefähr nur noch $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ vom Ganzen in der Retorte übrig ist. — Das Destillat zeigt ziemlich dasselbe specifische Gewicht wie die angewandte rohe Säure, enthält bei einem specifischen Gewicht = 1,40 gegen 56 % wasserleere Säure und liefert also bei der Verdünnung mit Wasser mehr als das Doppelte an officineller reiner Säure von 1,18 spec. Gew. Der Rückstand in der Retorte kann als rohe Säure in Verwendung kommen. Hierbei muss man jedoch darauf Bedacht nehmen, dass dieser Rückstand nicht selten eine nicht ganz unbedeutende Menge Iodsäure enthält, welche von dem Iodgehalt des zur fabrikmässigen Darstellung von Salpetersäure angewandten rohen Natronsalpeters herrührt. Man erkennt diesen Iodsäuregehalt leicht, indem man etwa 1 Unze von der Säure mit gleichviel dünner Stärkelösung vermischt und nach dem Erkalten etwa eine Messerspitze voll fein zerriebenes schwefeligsaures Natron ohne umzurühren hineinschüttet — bei Anwesenheit von Iodsäure werden alsbald blaue Wolken sichtbar.

Die eben beschriebene Reinigungsmethode der rohen Salpetersäure beruht auf dem Umstande, dass Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure im conc. Zustande in der Wärme sich wechselseitig zersetzen in Wasser, salpeterige Säure und Chlor, welche als viel flüchtiger als die Salpetersäure zuerst entweichen. Wendet man eine viel schwächere Säure an, so geht die Zerlegung weit langsamer vor sich und die Ausbeute an reiner Säure ist weit geringer, daher es unvortheilhaft sein würde, zu solcher Reinigung eine rohe Salpetersäure von einem spec. Gew. unter 1,35 zu verwenden. Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. enthält $45^1/_2$ % Wasser, ist somit sehr nahe $5HO,NO^5$, und deren Aeq. ist = 99,0, denn 54,5 : 100 = 54 : 99,0. Sie siedet zwischen 120 und 121° C. und erleidet dabei keine Zerlegung, ist daher vollkommen frei von salpeteriger Säure. Thierische Stoffe, z. B. die Oberhaut, die Nägel, Wolle, Seide, werden dadurch gelb gefarbt.

Officinelle reine Salpetersäure.

§ 173. Die officinelle Salpetersäure der preuss. Pharmakopöe (*Acidum nitricum purum Ph. Bor.*), deren spec. Gew. = 1,18 sein soll, enthält 75 % Wasser, deren Aeq. ist also = 216, d. h. in 216 Gewichtsth. derselben sind 54 wasserleere Salpetersäure enthalten. Sie wird durch Verdünnen der conc. Säure mit Wasser bereitet. Das Verdünnen ist von Erwärmung begleitet und geschieht am besten durch Eingiessen der Säure in das Wasser, dessen Menge man vorher mit Hilfe der im Anhang gegebenen Tabelle approximativ festgestellt und in der zur Aufnahme der verdünnten Säure bestimmten Flasche abgewogen hat. Mit Hilfe eines Trichters giesst man die Säure ein, wobei man von Zeit zu Zeit absetzt und die Mischung in eine kreisende Bewegung bringt. Das spec. Gew.

[illegible] nach [illegible] werden. Es ist [illegible] Flüssigkeit [illegible] Wasser [illegible] allmälig [illegible] Ganzes [illegible].

[illegible] Namen [illegible] = 1,5, und [illegible] spec. Gew. [illegible] Wasser [illegible].

Erkennung der Salpetersäure

Man erkennt [illegible] Verhalten gegen metallisches [illegible] in einem [illegible] und, wenn [illegible] Flüssigkeit auf- [illegible] Gases. — Um sehr [illegible] dieser Verdünnung nicht mehr [illegible] auf Kupfer [illegible] etwas davon in eine weisse [illegible] einen Faden weisser Wolle [illegible] des kochenden Wassers verdun- [illegible] der sauren Reaction der Flüssig- [illegible] Faden gelb, sogar orangegelb bei [illegible]. In Fällen, wo die mögliche [illegible] ist, kommt man noch schnel- [illegible] der fraglichen Flüssigkeit conc. Eisen- [illegible] behutsam zufügt — bei An- [illegible] beiden Flüssigkeiten eine röthlich [illegible] (vgl. § 175). Salpetersäure, welche [illegible] deutlich auf Kupfer einwirkt, kann als [illegible] Indigcarmin, indigschwefelsaures [illegible]. Man [illegible] Behufe die fragliche Flüssigkeit mit- [illegible] und erwärmt — bei Gegenwart von [illegible] aber auch durch freies Chlor und freie Chlorsäure) [illegible] Färbung.

Prüfung auf Reinheit.

[illegible] Reinheit der Salpetersäure ergiebt sich aus der Farblosigkeit, der voll- [illegible] Verflüchtigung beim Erwärmen einiger Tropfen auf Platinblech über der [illegible]lampe und endlich aus dem Verhalten gegen:

Salpetersaures Silberoxyd: einige Drachmen von der Säure werden [illegible]viel destillirtem Wasser verdünnt und darauf einige Tropfen aufgelöstes [illegible] Silberoxyd zugefügt — es darf keinerlei Trübung eintreten; eine [illegible] Trübung würde das Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure zu erken- [illegible].

Salpetersauren Baryt: der Versuch wird wie im Vorhergehenden aus- [illegible] mit Anwendung von aufgelöstem salpetersauren Baryt — eine weisse Trü- [illegible] giebt die Gegenwart von Schwefelsäure zu erkennen.

Uebermangansaures Kali: man giesst einen Probircylinder zur Hälfte [illegible] Salpetersäure voll (von starker Säure nimmt man halb soviel und ver- [illegible] dieselbe zunächst mit gleichviel destillirtem Wasser) und fügt dann einige [illegible] von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zu — es darf [illegible] Entfärbung eintreten, gegenfalls enthält die Säure salpeterige Säure oder [illegible]. Die concentrirteste Salpetersäure enthält immer davon und ebenso [illegible] durch Verdünnen derselben mit Wasser frisch bereitete schwächere Säure, [illegible] letztere aber durch gelindes Erwärmen sehr leicht davon befreit werden [illegible].

Chloroform: man giesst etwas Chloroform in einen Probircylinder, fügt $\frac{1}{2}$ Unze von der zu prüfenden officinellen Salpetersäure (stärkere wird vorher [illegible] Wasser verdünnt) zu und schüttelt das Ganze wohl unter einander — das Chloro-

form muss bei ruhigem Stehen farblos am Boden sich ansammeln (Abwesenheit von freiem Iod), man fügt hierauf tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser zu und schüttelt nach jedem Tropfen um — auch jetzt darf keine Röthung des Chloroforms eintreten, gegenfalls war Iodsäure vorhanden.

Chemische Wirksamkeit der Salpetersäure.

§ 174. Die Salpetersäure ist eins der wirksamsten oxydirenden Mittel. Metalle, einige wenige ausgenommen (so Gold, Platin, Iridium), damit in Berührung gebracht, werden bei angemessener Verdünnung der Säure in Oxyde verwandelt, welche, wenn sie basischer Natur sind, mit einem andern Theil unzersetzt gebliebener Säure zu einem Salpetersäuresalze sich verbinden. Antimon, Zinn, Tellur und Arsen werden nur oxydirt, die Oxyde aber, welche sauer sind, nicht gelöst, oder doch nur in sehr unbedeutender Menge. Der Grad, bis zu welchem der zersetzt werdende Säureantheil desoxydirt wird, ist verschieden je nach der Art des Metalls, dem Grade der Concentration der Säure und der Temperatur. Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium veranlassen mit nicht allzuconcentrirter Säure die Entstehung von Stickoxyd (NO^2), welches an und für sich farblos, an der Luft röthlichgelb wird in Folge von Sauerstoffabsorption und Verwandlung in Untersalpetersäure. Zink und Eisen mit Salpetersäure von bestimmter Verdünnung (1 officinelle Säure und $1\frac{1}{2}$—2 Wasser) zusammengebracht veranlassen die Entstehung von Stickstoffoxydul (NO). Ist die Säure etwas weniger verdünnt, so wird ein Antheil Salpetersäure vollständig und gleichzeitig auch Wasser zersetzt, und es entsteht nebenbei salpetersaures Ammoniumoxyd mit oder ohne gleichzeitiges Auftreten von Stickstoffoxydul, ersteres bei Anwendung von Zink (nämlich: $12Zn + 15(NO^5 + Aq.) + 4HO = 12ZnO\,NO^5 + NH^4O, NO^5 + NO$), letzteres bei Anwendung von Eisen (nämlich: $8Fe + 10(NO^5 + Aq.) + 4HO = 8FeO\,NO^5 + NH^4O, NO^5$). Dasselbe findet auch mit Zinn statt, wobei jedoch zugleich auch Stickoxyd auftritt (nämlich: $11Sn + 14(NO^5 + Aq.) + 4HO = 11SnO\,NO^5 + NH^4O, NO^5 + NO^2$). Schwefel, Phosphor, Iod und Kohle werden durch concentrirteste Salpetersäure zu Schwefel-, Phosphor-, Iod- und Kohlensäure oxydirt; die Einwirkung kann, besonders bei Phosphor und Kohle, bis zur Entzündung sich steigern. Wasserstoff im *statu nascente* wandelt die Salpetersäure in Wasser und Ammoniak um, und zwar veranlasst 1 Aeq. Salpetersäure die Entstehung von 1 Aeq. Ammoniak ($NO^5 + 8H = NH^3 + 5HO$), so dass sich darauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure gründet. — Eine Mischung aus Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird gewöhnlich Königswasser genannt und zur Auflösung solcher Metalle benutzt, welche durch Salpetersäure allein nicht gelöst werden, z. B. Gold und Platin. Eine solche Mischung enthält neben freiem Chlor noch gechlorte Untersalpetersäure, $N^{O^2}_{Cl^2}$, welche beim Erwärmen der Mischung in einer Retorte bis nahe 100° in der sehr stark abgekühlten Vorlage zu einer rothen, bei + 7° siedenden Flüssigkeit sich verdichtet, deren Dampf gelbgrün gefärbt ist. Ueber 100° erwärmt zerfällt die gechlorte Untersalpetersäure in Chlor und gechlorte salpeterige Säure. Die gechlorte Untersalpetersäure kann auch unmittelbar durch Vereinigung von Chlor und Stickoxyd hervorgebracht werden.

Ueberführung in Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul.

Wirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe.

Nicht minder mannigfaltig als die Wirkung der Salpetersäure auf anorganische Körper ist deren Wirkung auf organische Substanzen, und auch hier bieten sich je nach der Concentration der Säure bei einen und denselben Substanzen grosse Verschiedenheiten dar. Die mehr als vierfach gewässerte Säure wirkt mehrentheils einfach oxydirend, es werden Wasser, gewöhnlich auch Kohlensäure und je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Oxydationsproducte erzeugt. Das Zimmtöl z. B. ($C^{18}H^8O^2$) wird zu Zimmtsäure ($C^{18}H^8O^4$), dieses zu Bittermandelöl ($C^{14}H^6O^2$) und darauf zu Benzoësäure ($C^{14}H^6O^4$), der Campher ($C^{10}H^8O$) wird zu Camphersäure ($C^{10}H^7O^3$) oxydirt. Die Kohlenhydrate werden endgiltig in Kleesäure, die Fette in Bernsteinsäure verwandelt, und diese Endproducte widerstehen dann kräftig der weitern Einwirkung der Salpetersäure. Die einfach gewässerte Salpetersäure veranlasst, unter Ausscheidung von Wasser auf Kosten von Wasserstoff aus der organischen Substanz und von Sauerstoff aus einem Theile der Säure, die Entstehung von gewässerterer Säure und von sogenannten Nitroverbindungen, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff aus der ursprünglichen Verbindung durch ebensoviel Aequivalente von NO^4 (Nitroxyl) substituirt sind. Die entstandenen nitrirten Körper sind neutral, wenn die ursprünglichen organi-

Erkennung der Salpetersäure.

gleitetes rasches Verbrennen der Kohle hervor (chlorsaure, bromsaure und iodsaure Salze verhalten sich ähnlich) und hinterlassen einen alkalischen Rückstand, wenn die Base ein Alkali im engern Sinne war. Mit Chlorammonium erhitzt, werden die Salpetersäuresalze leicht und vollständig zersetzt. Die Salze mit alkalischer Basis werden hierbei in Chlormetalle verwandelt. Mit conc. Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, geben die Salpetersäuresalze Salpetersäure aus, welche dadurch wahrnehmbar gemacht werden kann, dass man das fragliche Salz vorher mit etwas Kupferfeile vermischt. Die frei gemachte Salpetersäure wird durch das Kupfer zu Stickoxyd reducirt, welches mit der Luft in Berührung die Entstehung von rothgelben Dämpfen von Untersalpetersäure veranlasst. — In Wasser sind die Salpetersäuresalze mehrentheils reichlich löslich; doch werden hierbei einige wenige in der Art zersetzt, dass ein überbasisches Salz abgeschieden wird, während ein übersaures Salz in die Lösung übergeht, so besonders das salpetersaure Wismuthoxyd und die salpetersauren Quecksilbersalze. Wird zur Lösung eines Salpetersäuresalzes in Wasser soviel von einer schwefelsauren Indiglösung zugefügt, als gerade hinreicht, der Flüssigkeit eine bläuliche Färbung zu ertheilen, und darauf etwas conc. Schwefelsäure zugesetzt: so wird die blaue Indigfarbe entweder sogleich oder bei gelindem Erwärmen der Mischung zerstört (bromsaure, iodsaure und chlorsaure Salze verhalten sich ähnlich). Wird zur wässerigen Lösung eines Salpetersäuresalzes eine verhältnissmässig reichliche Menge von einer conc. Eisenvitriollösung und darauf conc. reine Schwefelsäure zugesetzt, indem man den Probirkelch mit der Mischung etwas geneigt haltend die Schwefelsäure langsam herabfliessen lässt, so kommt eine mehr oder weniger dunkle (rosenrothe, purpurrothe oder braune, je nach der Menge vorhandenen Salpetersäuresalzes) Färbung der mittleren Flüssigkeitsschicht zum Vorscheine. Dies ist jedenfalls das unzweideutigste Kennzeichen der Salpetersäure (überhaupt der Sauerstoff-Stickstoffverbindungen, mit Ausnahme des Stickstoffoxyduls) und wird bedingt durch Bildung einer Verbindung von Stickoxyd mit Eisenoxydulsalz (nämlich: $10 FeO SO^3 + 3 HO SO^3 + NO^5 + Aq. = 3(Fe^2O^3 3 SO^3) + (4 FeO SO^3, NO^2) + Aq.$), welcher diese Farbe eigenthümlich ist. Wenn das betreffende Salz an und für sich beim Zusatz der Eisenvitriollösung getrübt wird, so ist es besser, behufs der Prüfung auf Salpetersäure, dasselbe vorher durch kohlensaures Natron zu zersetzen, abzufiltriren, das Filtrat mittelst verdünnter reiner Schwefelsäure fast zu neutralisiren und damit nun entweder unmittelbar oder, bei grosser Verdünnung, nach vorgängiger Verdunstung die obige Prüfung anzustellen.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure ist nicht selten mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden und geschieht mehrentheils indirect. Zwei Methoden der Art sind unter andern die von Stein und die von Pelouze. Die erstere gründet sich auf die Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure, wenn erstere in Salzsäure gelöst mit einem Salpetersäuresalz erwärmt wird, und wird folgendermaassen ausgeführt. Das Salpetersäuresalz mit alkalischer Basis (ist es nicht ein solches, so wird es durch Behandlung mit kohlensaurem Natron in ein solches verwandelt) wird mit der dreifachen Menge arseniger Säure gemischt, darauf in conc. Salzsäure gelöst, zur Trockne verdunstet, mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak übersättigt und das Gemisch mit ammoniakalischer Bitteralzlösung gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst, bei + 100° getrocknet, dann gewogen. Derselbe ist $AmO 2 MgO, AsO^5 HO = 190$ und entspricht 1 Aeq. Salpetersäure = 54, also $\frac{190}{54} = 3{,}52$. Folglich:

$$\frac{x AmO 2 MgO, AsO^5 HO}{3{,}52} = x NO^5.$$

Die Methode von Pelouze beruht auf der Umwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid, wenn eine Lösung des ersteren in überschüssiger Salzsäure mit einem Salpetersäuresalz erwärmt wird. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man fügt eine gewogene Menge des Salpetersäuresalzes zu einer überschüssigen Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure, welche man *ex tempore* durch Auflösen von Clavierdraht in der 40fachen Menge officineller Salzsäure bereitet, erhitzt zum Sieden und bestimmt dann das entstandene Eisenchlorid oder vielmehr das verschwundene Eisenchlorür, oder noch kürzer das durch übermangansaures Kali

ehr erkennbare Eisen. $6FeCl + 3HCl + NO^5 + Aq. = 3Fe^2Cl^3 + 3HO$
$6Fe = 168 = NO^5 = 54$, also $\frac{168}{54} = 3{,}11$, folglich: $\frac{x\,Fe}{3{,}11} = x\,NO^5$. —
er Bestimmung der Salpetersäure durch Ueberführung in Ammoniak ist
Erwähnung geschehen.

2. Rothe Salpetersäure.

(Acidum nitrico-nitricum.)

§ 176. Wird salpetersaures Kali mit nur soviel concentrirter Schwe-re, als zur Bildung von neutralem schwefelsauren Kali erforderlich, auf 12 Gewichtsth. s lpetersaures Kali 6½ Gewichtsth. Schwefelsäure, ier geräumigen Retorte mit gut abgekühlter tubulirter Vorlage, welche re mit einem Gasableitungsrohr versehen ist, der Destillation bei all- bis zum Glühen des Kapellenbodens gesteigertem Feuer unterwor-so wird zunächst nur die Hälfte des Salpeters zersetzt; es destillirt tersäurehydrat über, während in der Retorte unzersetzter Salpeter zweifach-schwefelsaures Kali zurückbleiben, nämlich: Rothe Salpetersäure. Gewinnung derselben.

$$KONO^5 + 2HOSO^3 = HONO^5 + (KONO^5 + KOHO\,2SO^3).$$

Erst wenn die Temperatur durch allmälige Steigerung des Feuers C. und darüber erreicht, tritt zwischen den beiden letzteren Salzen Reaction ein. Die zweite Hälfte des Salpeters wird nun allmälig eben-zersetzt, dabei aber zerfällt das Salpetersäurehydrat in Folge der Temperatur in Sauerstoff und Untersalpetersäurehydrat ($HONO^5 = HONO^4$), welches in dem zuerst überdestillirten Salpetersäurehydrat ner rothgelben Flüssigkeit sich löst, während der Sauerstoff mit Unter-ersäuredampf gemengt gasförmig durch das Gasableitungsrohr ent-t. In der Retorte bleibt einfach-schwefelsaures Kali zurück, welches heisses Wasser ausgezogen werden kann. Die Retorte muss geräu-

Fig. 111.



ein, weil die zähflüssige Masse zuletzt sehr aufschäumt in Folge des innerhalb derselben entwickeln ases.

Bereitung rother Salpetersäure nach Brunner.

Im Kleinen kann die rothe rauchende Salpetersäure auch mit Vortheil gestellt werden, indem man Untersalpetersäuredampf, durch Einwirkung von petersäure von 1,36 auf $^1/_{10}$ Stärkemehl erzeugt, oder Stickoxydgas, welche der Einwirkung von Salpetersäure auf Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth au durch conc. Salpetersäure absorbiren lässt. — Noch eine andere, in pharma schen Laboratorien leicht auszuführende Bereitungsweise rauchender rother petersäure ist von Prof. Brunner mitgetheilt worden. Man mischt 100 Th. freien Salpeter mit $3^1/_2$ Th. Stärkemehl, bringt das Gemenge in eine tubulirt torte, welche von den darin zu behandelnden Materialien nur zu $^1/_3$ angefüllt giesst darauf 100 Th. concentrirteste engl. Schwefelsäure von 1,85 spec. Ge und führt die Destillation durch sehr gelinde Erwärmung und bei guter Al lung der Vorlage aus (Fig. 111). Diese letztere ist tubulirt und mit einem ableitungsrohr versehen, welches die nicht verdichteten Dämpfe entweder dem Schornstein oder besser in eine Flasche, welche etwas Wasser enthält leitet. Man erhält 60 Th. vollkommen reine, stark roth gefärbte, rauchende S und in der Retorte bleibt saures schwefelsaures Kali zurück, welches sehr herausgewaschen werden kann. Salpeter und Stärke müssen sehr trocken wandt werden.

Deren Eigenschaften.

Die rothe untersalpetersäurehaltige Salpetersäure führt in der pr Pharmakopöe den Namen *Acidum nitricum fumans;* richtiger und mi zweideutig (denn auch die concentrirte reine Salpetersäure raucht an Luft) würde der Name *Acidum nitricum fumans rubrum* oder *Acidum nitrico-nitricum* sein. Es ist eine gelbrothe Flüssigkeit, welche noch dunl gelbrothe Dämpfe ausstösst, bei 14° C. ein spec. Gew. = 1,52 — 1,5 sitzt und bei — 40° zu einer sehr dunkelrothen Masse erstarrt. D eine fractionirte Destillation bei niederer Temperatur und starker Ab lung der Vorlage kann sie in überdestillirende Untersalpetersäure und rückbleibende gewässerte Salpetersäure geschieden werden. Beim Zu sen von wenig Wasser wird sie unter Entwickelung von Stickoxy olivengrün, durch mehr blassblau, durch noch mehr farblos. Durch satz von conc. Schwefelsäure zu der farblosen Flüssigkeit erscheinen Farben in der umgekehrten Ordnung wieder. Die farblose Mischun als eine Auflösung von Stickoxydgas in wasserreicher, die blaue als Auflösung von salpeteriger Säure, der die blaue Farbe eigenthümlich die grüne endlich als ein Gemenge von salpeteriger Säure, Untersalp säure und gewässerter Salpetersäure zu betrachten. Die untersalpeters haltige Salpetersäure ist viel geneigter, Sauerstoff an andere Körper starker Wärme- und sogar Feuerentwickelung abzugeben, als die e concentrirte farblose Salpetersäure, wie denn überhaupt die letztere züglich nur dann die Metalle oxydirt, wenn sie salpeterige Säure b mengt enthält. Diese bildet zuerst unter Ausscheidung von Stickoxy salpeterigsaures Salz, welches im Entstehen durch die Salpetersäur ein salpetersaures verwandelt wird. Die hierbei ausgeschiedene sal rige Säure, so wie diejenige, welche aus der Salpetersäure durch das zutreten des Stickoxyds erzeugt wird, zersetzt sich mit einem neuen theile von dem Metalle in Stickoxyd und salpeterigsaures Metalloxyd u. Hierbei nimmt die Menge der salpeterigen Säure und damit auch die action immer mehr zu.

Untersalpetersäure.

Die Untersalpetersäure (*Acidum hyponitricum*) kann auch rein gewo werden durch trockene Destillation von vollkommen trockenem, fein zerriebe salpetersaurem Bleioxyd aus einer Porcellanretorte mit gut abgekühlter, dich lutirter, tubulirter Vorlage, welche mit einem Gasableitungsrohr versehen ist. Salz zerfällt hierbei in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure (nän

…O NO⁵ = PbO + O + NO⁴). Sie krystallisirt bei — 20° in farblosen Säulen, …bt bei — 10° eine fast farblose Flüssigkeit, welche mit Zunahme der Tempera…r allmälig blassgelb, dann pomeranzengelb, endlich rothgelb sich färbt. Da diese …ure keine selbstständigen Salze, wie z. B. die Unterschwefelsäure, sondern bei …r Neutralisation mit Basen ein Gemenge aus salpetersauren und salpeterigsauren …lzen liefert, so ist sie in der Wirklichkeit als eine Doppelsäure, nämlich als sal…etersaure salpeterige Säure (*Acidum nitroso-nitricum*) zu betrachten, nämlich $2NO^4$ = NO^3, NO^5. Merkwürdig ist aber, dass der Körper NO^4 in vielen organischen …erbindungen gleich dem Chlor, Brom und Iod als substituirendes Element (Nitroxyl) …intritt. In solchen Verbindungen wird derselbe zuweilen der Kürze wegen durch X ausgedrückt (vgl. S. 277). Untersalpetersäure.

Salpeterige Säure: Giesst man zu 92 Gewichtsth. Untersalpetersäure, welche bis auf — 20° abgekühlt ist, allmälig in einem feinen Strahle 45 Gewichtsth. Wasser und erwärmt die beiden sich bildenden grünen Schichten in einem Destil…irapparate, dessen Vorlage mit einer Kältemischung umgeben ist, nur so lange, bis die Temperatur auf + 25° C. gestiegen ist, so erhält man ein blaues Destillat von **salpeteriger Säure** (NO^3) und in der Retorte bleibt fünffach-gewässerte Salpetersäure zurück. Die salpeterige Säure ist eine sehr unbeständige Verbindung, welche noch unter 0° siedet, darüber hinaus erwärmt in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt ($2NO^3 = NO^2 + NO^4$), sich in eiskaltem Wasser mit blauer Färbung löst, über 0° aber darin sich in Stickoxyd und Salpetersäure umwandelt, nämlich $3NO^3 + Aq. = 2NO^2 + (NO^5 + Aq.)$. — Salpetersaures Kali und Natron gehen bei bis zum gelinden Glühen gesteigerter Erhitzung unter Entweichen von Sauerstoffgas in salpeterigsaure Salze über, welche bei stärkerem Glühen eine weitere Zersetzung erleiden. Die salpeterig-sauren Salze sind mehrentheils in Weingeist und auch in Wasser reichlich löslich, eine Ausnahme bilden das Silbersalz und das kalihaltige Kobaltoxydsalz (vgl. Kobalt). Sie zersetzen in neutraler und saurer wässeriger Lösung den Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von salpetersaurem Ammoniumoxyd, nämlich: $2NO^3 + 4HS = NH^4O, NO^5 + 4S$. Sie entfärben in saurer Lösung die Lösung des übermangansauren Kali augenblicklich und machen aus Iodkaliumlösung Iod frei. Die salpeterigsauren Alkalien in wässeriger Lösung längere Zeit gekocht zerfallen in Stickoxyd und salpetersaures Salz mit überschüssiger Basis ($3KO NO^3 = 2KO + KO NO^5 + 2NO^2$). Salpeterigsaures Ammoniak zerfällt unter ähnlichen Verhältnissen in Wasser und Stickgas ($NH^4O, NO^3 = 4HO + 2N$). Charakteristisch für die salpeterigsauren Salze ist besonders die Entwickelung rothgelber Dämpfe beim Hinzufügen von Schwefelsäure, welche Erscheinung auf dem Zerfallen der freigemachten salpeterigen Säure in Salpetersäure, Untersalpetersäure und Stickoxyd beruht. Pharmaceutisch angewandt ist salpeterigsaures Kali. Salpeterige Säure.

Stickoxyd (NO^2) tritt rein auf beim Auflösen gewisser Metalle (Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth) in mässig verdünnter Salpetersäure. $\frac{1}{4}$ der Säure wird dabei in Stickoxyd, das Metall in salpetersaures Metalloxyd verwandelt (vgl. S. 332). Es ist ein farbloses, in Wasser wenig lösliches, nicht condensirbares Gas, geht an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in rothgelben Dampf von Untersalpetersäure über, ist daher unathembar, wird von Lösungen von Eisenoxydulsalzen, ebenso auch von Eisenchlorür unter tiefbraunschwarzer Färbung der Flüssigkeit nahezu in dem Verhältnisse von 1 Aeq. auf 4 Aeq. von dem Eisensalz absorbirt. Stickoxyd.

Stickoxydul (NO) wird besonders rein gewonnen durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniumoxyd in einer kleinen Retorte mit Gasableitungsrohr innerhalb 200—250° C. Bei stärkerer Erhitzung kann leicht eine Verunreinigung des Gases durch Zersetzungsproducte anderer Art, besonders Stickoxydgas, eintreten. Das salpetersaure Ammoniumoxyd zerfällt hierbei gerade auf in Wasser und Stickoxydul, nämlich: $NH^4O, NO^5 = 4HO + 2NO$. 1 Pfund Salz giebt über 4 Cub.-Fuss Gas. Man muss es über Salzwasser auffangen, um nicht allzu grossen Verlust zu erleiden, da es von reinem Wasser in ziemlicher Menge (4 Vol. Wasser Stickoxydul.

Stickstoffoxydul. absorbiren $2\frac{1}{2}$—3 Vol. Gas) aufgelöst wird. Das Stickoxydulgas, von schwach nicht unangenehmen Geruche und Geschmack, nimmt an der Luft keinen Sauer auf, ist athembar und bringt dabei eine eigenthümliche berauschende Wirkung vor, daher auch die dafür üblichen Benennungen **Lustgas**, **lachenmachen** Gas. Wird das Einathmen über vier Minuten hinaus fortgesetzt, so kö leicht üble Zufälle eintreten. Ein glimmender Spahn entflammt sich darin wie Sauerstoffgas; Phosphor lässt sich darin durch Berührung mit einem heissen per nicht entzünden; einmal entzündet, brennt er aber mit Lebhaftigkeit w fort; schwachbrennender Schwefel in Stickoxydulgas gebracht verlöscht, hat aber denselben vorher mittelst Sauerstoffgases in lebhaftes Brennen versetzt, brennt er mit gelbrother Flamme weiter. Mit Wasserstoffgas giebt es Knall Es ist verflüssigbar, bei 0° bedarf es hierzu eines Druckes von mehr als 30 mosphären, bei — 40° von nur 10 Atmosphären. Der Siedpunkt des tropfb flüssigen Stickoxyduls liegt bei nahe — 100°. Lässt man flüssiges Stickoxydul der Luft verdampfen, indem man das dasselbe enthaltende Gefäss öffnet, so fi dabei eine bis auf unter — 100° gehende Abkühlung statt, so dass ein Theil Flüssigkeit fest wird. Man hat flüssiges Stickoxydul oder ein Gemenge des st ren mit Aether zur Hervorbringung von weit unter — 100° gehenden Temperat erniedrigungen benutzt. Kalium, welches in höherer Temperatur das Stickoxyd gas unter Erglühen sehr leicht zersetzt unter Ausscheidung eines gleich gros Volums Stickgases, schwimmt darauf, ohne auf das Flüssige Wirkung auszuüb

---

Sämmtliche Oxyde des Stickstoffes veranlassen, wenn sie, mit einem Ueber maass von Wasserstoffgas gemengt, mit erhitztem schwammigen Platin in Berüh rung gebracht werden, die Entstehung von Wasser und Ammoniak (**Kuhlman**

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak und Ammonium.

Entstehung von Ammoniak. § 177. **Ammoniak** entsteht, wenn Stickstoff und Wasserstoff im Momente des Freiwerdens bei Abwesenheit von Wasser und Säure zusammentreffen, so z. B. wenn ein Gemenge aus 3 Gewichtsth. salpetersaurem Kali und 5 Gewichtsth. Kalihydrat mit einem Uebermaasse von metallischem Eisen, oder wenn stickstoffhaltige organische Substanzen mit einem Uebermaasse von Natronhydrat oder besser einem Gemenge aus diesem letztern und Aetzkalk geglüht werden. In dem auftretenden Ammoniak sind mit 1 Aeq. Stickstoff 3 Aeq. Wasserstoff verbunden, somit Ak = NH^3 = 17. Der Vorgang bei der zuerst erwähnten Entstehungsweise des Ammoniaks lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\left.\begin{array}{l} 10Fe + 3KONO^5 = 3KO\,5Fe^2O^3 + 3N \\ 6Fe + 9KOHO = 9KO\,3Fe^2O^3 + 9H \end{array}\right\} 3NH^3.$$

Ist aber gleichzeitig freies Wasser und freie Säure vorhanden, so tritt der Stickstoff-Wasserstoff in Form eines Ammoniumoxydsalzes auf, so z. B. bei der Fäulniss und der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper von complexer Zusammensetzung, wie z. B. der albuminösen und der leimgebenden Körpertheile, der thierischen Excrete u. d. m. Im Ammonium sind mit 1 Aeq. Stickstoff 4 Aeq. Wasserstoff verbunden, daAm = NH^4 = 18. Das Ammoniumoxyd ist AmO oder NH^4, O = 26. Das bei den angeführten Processen auftretende Ammoniumsalz ist kohlensaures Ammoniumoxyd, gemengt mit mehr oder weniger fremden Nebenproducten, so in dem durch Destillation gefaulten Harns gewonnenen

Spiritus Urinae und in dem durch trockene Destillation thierischer Körpertheile (Hirschhorn, Knochen, Horn, getrocknetes Blut) gewonnenen sogenannten Hirschhorngeist (*Spiritus Cornu Cervi foetidus*).

Ueberführung roher ammoniakalischer Producte in Salmiak.

Behufs der Entfernung der fremden Stoffe werden diese Producte mit Schwefelsäure entweder unmittelbar oder mittelbar neutralisirt und die neutrale Lösung verdunstet. Die trockene Masse, welche nun schwefelsaures Ammoniumoxyd enthält, wird bei Zutritt der Luft bis zu etwa 200° erhitzt, wodurch die fremden Einmengungen theils verflüchtigt, theils zerstört werden, darauf von Neuem mit Wasser aufgenommen, die Lösung durch Filtration von den kohligen Theilen gereinigt und abermals eingetrocknet. Das nun in dieser Weise gereinigte schwefelsaure Ammoniumoxyd wird mittelst Chlornatrium (Kochsalz) durch Sublimation in Chlorammonium verwandelt (nämlich: $AmO\,SO^3 + NaCl = NaO\,SO^3 + AmCl$), in welcher Form das Ammonium unter dem Namen Salmiak (*Sal Ammoniacum* *)) in den Handel kommt und das Material abgiebt, dessen man sich mehrentheils zur Darstellung der Ammoniak- und Ammoniumpräparate bedient. Das Ammonium selbst ist nicht isolirbar, kann aber auf Quecksilber übertragen und so dessen Metallität nachgewiesen werden.

Gewinnung reinen Ammoniaks.

Das Ammoniak, NH^3 = 4 Vol. = 1 Aeq. = 17, wird rein gewonnen, indem man Chlorammonium mit Aetzkalk gemengt, mit oder ohne Wasser, in einem Destillationsapparate (vgl. § 179) erhitzt. Es entsehen Chlorcalcium, Wasser und Ammoniak, nämlich: $NH^4Cl + CaO = (CaCl, HO) + NH^3$, welches letztere gasförmig entweicht. — Das Ammoniakgas besitzt ein spec. Gew. = 0,588, ist farblos, von höchst stechendem Geruch und Geschmack, nicht athembar, an der Luft nicht entzündlich, wohl aber in reinem Sauerstoffgas; durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtbar, sogar krystallisirbar; in Wasser und Weingeist in sehr reichlicher Menge unter Wärmeentwickelung löslich, damit den sogenannten wässerigen und geistigen Salmiakgeist (vgl. § 179) darstellend.

Ueberführung des Ammoniaks in Amid.

Durch den elektrischen Funken und ebenso wenn es durch eine rothglühende, mit Porcellanstücken gefüllte, Porcellanröhre strömen gelassen wird, wird das Ammoniak unter Verdoppelung des Volums in ein Gemenge von 3 Vol. Wasserstoffgas auf 1 Vol. Stickgas zerlegt. — Mit Kalium in Berührung wird das trockene Ammoniakgas (man bedient sich zum Austrocknen geschmolzenen Aetzkali's) ebenfalls zersetzt; es wird auf 1 Aeq. Kalium 1 Aeq. Wasserstoff entwickelt und eine Verbindung von Kalium mit einem wasserstoffärmeren Stickstoff-Wasserstoff, Amid = NH^2 = Ad genannt, erzeugt, welche jedoch ebenso wenig wie Ammonium in isolirter Form bekannt ist, aber in noch vielen Verbindungen als Paarling oder als Bestandtheil eines solchen eintritt. — Die Chloroide (Chlor, Brom, Iod) zerlegen das Ammoniak in eigenthümlicher ungleicher Weise. Chlor und Brom geben bei Uebermaass von Ammoniak (in wässeriger Lösung) Stickgas und Chlor- oder Bromammonium (vgl. S. 351); bei Uebermaass von Chlor entstehen Chlorwasserstoff und Chlorstickstoff (NCl^3), welcher durch eine

*) *Sal Ammoniacum* bedeutet übrigens bei den alten griechischen und römischen Schriftstellern Steinsalz. Des wirklichen Salmiaks geschieht erst bei den arabischen Schriftstellern des 12. Jahrhunderts unter dem Namen *Sal armeniacum* oder *armoniacum*, d. h. aus Armenien stammendes Salz, Erwähnung. Lange Zeit wurde der Salmiak aus Aegypten eingeführt, wo man ihn aus dem Russe von verbranntem Kameelmiste gewann.

wässerige Lösung von Bromkalium in Chlorkalium und Bromstickstoff übergeführt wird. Iod giebt Iodammonium und Diiodamin ($N^{H}_{I^2}$), gewöhnlich auch Iodstickstoff genannt. Alle diese Stickstoffverbindungen sind sehr explosiv, daher gefährlich zu handhaben. — Die Wasserstoffverbindungen der Chloroide (Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff) verwandeln das Ammoniak in Ammoniumhaloidsalze (Chlor-, Brom- und Iodammonium).

Ueberführung in Ammoniumsalze.

Kommt Ammoniak bei Anwesenheit von Wasser mit einer Sauerstoffsäure zusammen, so entsteht unter Aufnahme der Elemente eines Aeq. Wassers auf 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. einer einbasischen Säure ein neutrales Sauerstoffammoniumsalz oder Ammoniumoxydsalz, nämlich: $NH^3 + HO + S = NH^4O, S$, wenn S irgend eine einbasische Sauerstoffsäure bedeutet. Bringt man aber trockenes Ammoniakgas mit einer wasserleeren Sauerstoffsäure in Wechselwirkung, so findet eine tiefer eingehende Reaction statt. Es zerfallen 2 Aeq. Ammoniak in Amid und Ammonium; das letztere verwandelt sich auf Kosten eines Theils der Säure in Ammoniumoxyd, welches mit einem andern Antheile Säure zu Ammoniumoxydsalz sich vereinigt, während der Rest des zersetzten Säureantheils an das Amid tritt und damit eine Verbindung bildet, die als Paarling in die Zusammensetzung des Ammoniumoxydsalzes eingeht und dessen Eigenthümlichkeiten in besonderer Weise modificirt.

Carbamid und Carbaminsäure.

So verdichten sich 4 Vol. trockenes Kohlensäuregas und 8 Vol. Ammoniakgas zu einem festen Körper, aus kohlensaurem Ammoniumoxyd mit Carbamid als Paarling, d. h. carbaminsaures Ammoniumoxyd, bestehend, nämlich:

$$2CO^2 + 2NH^3 = NH^2CO + NH^4O, CO^2 \text{ oder } NH^4O, (NH^2CO)CO^2.$$

Sulfamid und Sulfaminsäure.

Dasselbe findet zwischen wasserleerer Schwefelsäure und wasserleerem Ammoniak statt; es entsteht schwefelsaures Ammoniumoxyd mit Sulfamid gepaart, nämlich:

$$2NH^3 + 2SO^3 = NH^2SO^2 + NH^4OSO^3 \text{ oder } NH^4O, (NH^2SO^2)SO^3,$$

d. h. sulfaminsaures Ammoniumoxyd. Mit Wasser in Berührung gehen diese Verbindungen allmälig durch Aufnahme von Wasserelementen in reine Ammoniumoxydsalze über, und die Lösung bietet nun die Reactionen des betreffenden Salzes dar, was anfangs nicht der Fall ist.

Chemisches Verhalten der Ammoniumsalze.

§ 178. Die Ammoniumsalze, *Sales ammonici*, sind meistens in Wasser löslich, die Lösung röthet mehrentheils Lackmus. Sie sind leicht daran erkenntlich, dass beim Zusammenbringen mit gelöschtem Kalk oder Aetzkaliflüssigkeit Ammoniak daraus entwickelt wird, welches theils durch den Geruch, theils durch Blauwerden eines darüber gehaltenen Streifens feuchten rothen Lackmuspapiers, ebenso auch an dem sich bildenden Nebel beim Darüberhalten eines mit nicht-rauchender Salzsäure benässten Glasstabes, endlich an der entstehenden Schwärzung beim Einleiten der Dämpfe in etwas von einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul sich erkennen lässt.*) Ausserdem werden Lösungen von Ammoniumsalzen durch Platinchloridlösung, welche etwas freie Salzsäure enthält, durch Weinsäurelösung, und ebenso durch eine conc. Lösung von schwefelsaurer Thonerde in ähnlicher Weise wie Kaliumsalze gefällt. Der Platin-

*) In Wasser unlösliche amid-, ammoniak- oder ammoniumhaltige anorganische Verbindungen (z. B. Hahnemann's Quecksilberoxydul, Platinsalmiak) prüft man am besten auf die Art, dass man etwas davon mit einem Uebermaass von Natronkalk mengt und das Gemenge in einem Glaskölbchen über der Weingeistlampe erhitzt — es wird Ammoniak entwickelt.

-rschlag ist Ammoniumplatinchlorid (vgl. S. 326), der Weinsäureniederschlag -saures weinsaures Ammoniumoxyd ($AmO\,HO\,\overline{T}$), der Thonerdeniederschlag ist -mmoniumalaun ($AmO\,Al^2O^3\,4SO^3\,24HO$). — In der Hitze verhalten sich die -noniumsalze verschieden. Die Haloidsalze verdampfen unzersetzt, die Sauer- -salze erleiden mehrentheils eigenthümliche Zersetzungen, und nur wenige sind -rsetzt verflüchtigbar, so das kohlensaure und das essigsaure Salz.

Manche Ammoniumsauerstoffsalze liefern beim Erhitzen theils für sich allein, -s in Berührung mit die Wasserbildung hervorrufenden Agentien, so z. B. was- -ere Phosphorsäure, ganz eigenthümliche Producte. Es tritt nämlich der Was- -off des Ammoniums entweder zur Hälfte oder ganz mit der ensprechenden -ge Sauerstoff verbunden in Form von Wasser aus; was dann von der ur- -nglichen Verbindung zurückbleibt, stellt sich im ersten Falle als gepaartes -id, im zweiten als eine Cyanverbindung, hier auch Nitril genannt, dar. So -rt: Ueberführung in Amide und Nitrile.

oxalsaures Ammoniumoxyd $= NH^4O, C^2O^3$

im ersten Falle: Wasser und Oxamid $= 2HO + NH^2, C^2O^2$,

im zweiten Falle: Wasser und Cyan (Oxalnitril) $= 4HO + NC^2$;

ameisensaures Ammoniumoxyd $= NH^4O, C^2HO^3$

im ersten Falle: Wasser und Formamid $= 2HO + NH^2, C^2HO^2$,

im zweiten Falle: Wasser und Cyanwasserstoff (Formonitril) $= 4HO + H, C^2N$;

essigsaures Ammoniumoxyd $= NH^4O, C^4H^3O^3$

im ersten Falle: Wasser und Acetamid $= 2HO + NH^2, C^4H^3O^2$,

im zweiten Falle: Wasser und Cyanmethyl (Acetonitril) $= 4HO + C^2H^3, C^2N$.

Die gepaarten Amide entstehen übrigens ausser in der angegebenen Weise -h unter andern Verhältnissen, so z. B. durch Behandlung der neutralen ein- -en Aethersalze mit wässerigem Ammoniak, wobei neben dem Amid auch Al- -ol auftritt, z. B.

$$\underbrace{C^4H^5O, C^2O^3}_{\text{oxals. Aethyloxyd}} + NH^3 = \underbrace{NH^2, C^2O^2}_{\text{Oxamid}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Weingeist}},$$

-er durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindungen der sauerstoff- -tigen Säureradicale, unter gleichzeitiger Erzeugung von Salmiak, z. B.

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2, Cl}_{\text{Benzoxylchlorid}} + 2NH^3 = \underbrace{NH^2, C^{14}H^5O^2}_{\text{Benzamid}} + NH^4Cl.$$

Die Amide lassen sich somit auch als Ammoniake betrachten, deren 1 Aeq. -sserstoff durch 1 Aeq. eines sauerstoffhaltigen Säureradicals substituirt ist, -B.

$$\underbrace{N\begin{matrix}H^2\\C^2O^2\end{matrix}}_{\text{Oxamid}}; \quad \underbrace{N\begin{matrix}H^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}}_{\text{Acetamid}}; \quad \underbrace{N\begin{matrix}H^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}}_{\text{Benzamid}},$$

-s allerdings der Fähigkeit gewisser Amide, mit Säuren unter ähnlichen Verhält- -ssen wie Ammoniak sich zu verbinden, entspricht; so giebt Acetamid die Ver- -bdungen

$$N\begin{matrix}H^2\\C^4H^5O^2\end{matrix}, HO\,NO^5 \text{ und } N\begin{matrix}H^2\\C^4H^5O^2\end{matrix}, HCl.$$

-n Allgemeinen sind aber die Amide neutrale Körper.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser, besonders unter höherem Drucke, -nd noch schneller bei gleichzeitiger Gegenwart von Säuren oder Alkalien werden -s den gepaarten Amiden unter Zutritt von Wasserelementen die ursprüngliche -ure und das Ammoniumoxyd, aus denen sie entstanden sind, regenerirt. Durch -alpeterige Säure zerfallen die gepaarten Amide in Sticktoff, der gasförmig ent- -eicht, Wasser und die regenerirte Säure, so z. B. Verhalten der Amide gegen Wasser, und salpeterige Säure.

Oxamid.

$$NH^2C^2O^2 + NO^3 = 2N + 2HO + C^2O^3.$$

Ueberführung in Aminsäuren. Wird anstatt neutralen oxalsauren Ammoniumoxyds das saure Salz ($NH^4O,HO2C^2O^3$ oder $NH^4O,C^2O^3 + HO,C^2O^3$) der trockenen Destillation unterworfen, so wird auch jetzt wie vor das erste Glied in Oxamid verwandelt, welches aber mit dem zweiten Gliede, dem Oxalsäurehydrat, verbunden bleibend, eine gepaarte Oxalsäure ($NH^2C^2O^2,HOC^2O^3$ oder $HO[NH^2C^2O^2,C^2O^3]$) constituirt, der man den Namen Oxaminsäure gegeben. — Diese Oxaminsäure stellt übrigens ebenfalls nur ein Glied einer zahlreichen Klasse ähnlich gepaarter Säuren dar, welche man unter dem Gattungsnamen Aminsäuren begreift, und die sich, wie die neutralen Amide, noch auf verschiedene andere Weise erzeugen lassen (vgl. S. 277).

Die früher als gepaarte Verbindungen von Amiden mit Aethersalzen betrachteten und als Amethane bezeichneten Körper lassen sich einfacher als aminsaure Aethere, d. h. als Verbindungen von Aetherbasen mit Aminsäuren, auffassen. So wäre beispielsweise: Oxamethan = oxaminsaures Aethyloxyd, Oxamethylan = oxaminsaures Methyloxyd, Oxamylan = oxaminsaures Amyloxyd, Carbamethan oder Urethan = carbaminsaures Aethyloxyd u. s. w. Man erhält diese Verbindungen unter anderem, wenn die weingeistige Lösung eines Aethersalzes mit halb so viel von einer wässerigen Ammoniaklösung versetzt wird, als zur vollständigen Zersetzung des Aethersalzes erforderlich ist.

---

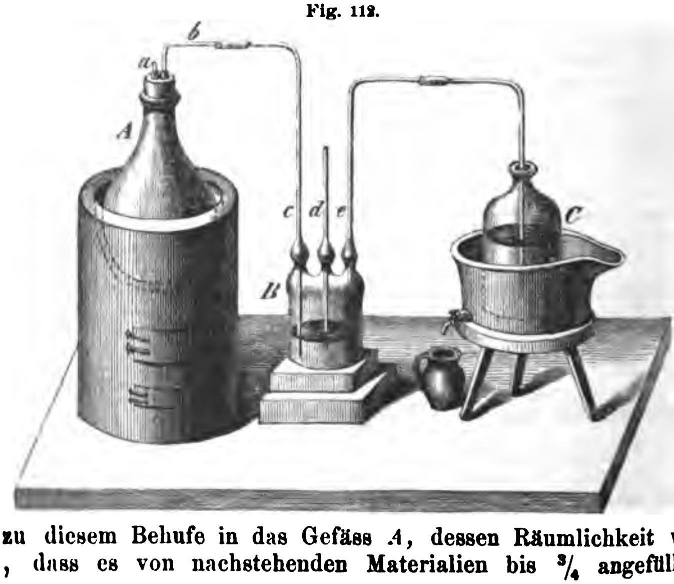
§ 179. Ammoniak- und Ammoniumpräparate von besonderem pharmaceutischen Interesse sind folgende:

1. Aetzammoniakflüssigkeit.

(Ammoniacum causticum solutum. Liquor Ammoniaci caustici.)

Die Aetzammoniakflüssigkeit, gewöhnlich Salmiakgeist genannt, wird in pharmaceutischen Laboratorien am besten auf nassem Wege mit Anwendung eines gläsernen Kolbens (Fig. 112) bereitet. Man

Fig. 112.



bringt zu diesem Behufe in das Gefäss *A*, dessen Räumlichkeit von der Art ist, dass es von nachstehenden Materialien bis $^3/_4$ angefüllt wird,

Bereitung des Salmiakgeistes in pharmaceutischen Laboratorien.

(Pfund) krystallisirten oder gepulverten sublimirten Salmiak, fügt
7 Theile (Pfund) zu Pulver gelöschten Kalk hinzu und endlich
...Pfund) Wasser. Man schüttelt oder rührt mit einem hölzer-
...be das Ganze wohl untereinander, was mit keiner Schwierigkeit
...en ist, wenn der Salmiak zuerst in den Kolben gegeben worden,
...rt auf die Mündung des Kolbens eine doppelt tubulirte bleierne
...auf. Dies geschieht am besten auf die Art, dass man zuerst den
...leeren Raum zwischen den Wandungen der Kappe und des Kol-
...es mit Werg ausfüllt und dann ausserhalb die Fuge mit einem
aus Mehl, Leinmehl und Wasser gefertigten Kitt überzieht und
endlich noch einen mit gleichem, aber etwas dünnerem Kitte
...nen Leinwandstreifen bindet. Befindet man sich im Besitz eines
...en doppelt tubulirten und mit einer Kappe versehenen Kautschuck-
..., so geschieht die Lutirung natürlicher Weise mit grösserer Be-
...hkeit ohne Anwendung von Kitt, bloss durch festes Ueberbinden
...ppe, doch darf in solchem Falle der Hals des Kolbens nahe an
...ndung nicht verjüngt, sondern muss vollkommen cylindrisch sein,
die Kappe durch den von innen stattfindenden Druck nicht heraus-
...n werde. In dem einen Tubus wird ein gut schliessender Kork-
...l oder, bei Anwendung eines Kautschuckstöpsels, ein massiver Glas-
in dem andern ein knieförmig gebogenes Gasableitungsrohr (*b*)
...zt. Nachdem Alles in dieser Weise vorgerichtet, wird der Kolben
...er Sandkapelle bis oberhalb des Inhalts mit Sand umgeben, darauf
...Waschgefäss (*B*) und mit diesem der Recipient (*C*) damit verbunden.
...Waschgefäss ist eine dreifach-tubulirte Woulf'sche Flasche (*B*), in
...Mündungen die Röhren *c*, *d*, *e* mittelst durchbohrter Korke befestigt
...luftdicht verkittet sind. Zum Verkitten bedient man sich hier am
...mässigsten des fetten Glaserkittes, welchen man noch mit feuchter
...überbindet. Diese Lutirungen brauchen nicht auseinandergenommen
...erden, denn da sie in der Wärme erweichen, bleiben sie dauernd
...cht schliessend und gestatten auch eine gewisse Beweglichkeit der
...en. Noch bequemer ist aber allerdings die Anwendung von tubulir-
Kautschuckstöpseln, welche eines weiteren Verkittens nicht bedürfen.
...Recipient *C* enthält das zur Aufnahme des Ammoniakgases bestimmte
...er und wird behufs der Abkühlung mit kaltem Wasser umgeben.
...Inhalt des Kolbens wird nun allmälig bis zum Sieden erhitzt und
...n erhalten, so lange als noch Gas entwickelt wird. Wenn dies nicht
...r stattfindet, wird die Verbindung zwischen *A* und *B* entfernt, der
...n *A* aus dem Sande gehoben und nach vollständiger Abkühlung des
...en *C* das spec. Gew. seines Inhalts regulirt. Damit jedoch letzteres
...falls 0,960 bei $17^1/_2{}^0$ C. nicht übersteige, darf von vornherein nicht
...r Wasser, als höchstens 12 Th. auf 5 Th. in Anwendung genomme-
...Salmiaks vorgeschlagen werden.

Das Rohr *d* dient als Sicherheitsrohr, um gegen das Ende der Ope-
...n das Uebersteigen aus *C* in *B* zu verhindern. Zuweilen findet beim
...nnen des Kochens ein starkes Aufschäumen in dem Kolben statt,
...n man aber in solchem Falle mittelst eines Trichters etwas Wasser
...h den Tubus *a*, welchen man dann schnell wieder verschliesst, ein-
...n lässt, wird jede Gefahr des Uebersteigens leicht beseitigt. Ist der
Inhalt des Kolbens einmal in ruhiges Kochen gekommen, so bleibt es bei

angemessener Unterhaltung des Feuers dabei, und ein Aufsteigen i
ner nicht mehr zu befürchten. Das Rohr in dem Gefässe C mu
Aetiologie des Vorgangs. nahe auf den Boden reichen, weil die gesättigte ammoniakalische F
keit specifisch leichter ist, als das Wasser, daher aufsteigt. Der V
selbst bei dieser Operation lässt sich durch nachstehende Gleichun
anschaulichen:

$$NH^4Cl + CaOHO + Aq. = CaCl + 2HO + NH^3 + Aq.$$

In diesem Schema verhalten sich die Gewichtsmengen Salmiak und
hydrat zu einander = 53,5 : 37. In der obigen Vorschrift beträgt a
Menge des Kalkhydrats doppelt so viel. Dies ist aber nothwendig, theils
Berührungspunkte zwischen der Salmiaklösung und dem wenig löslichen K
vermehren, theils weil der gewöhnliche Kalk niemals reines Calciumox
sondern stets mehr oder weniger fremde Körper enthält, welche dessen A
lent erhöhen, theils endlich, weil wegen der geringen Wassermenge sic
basisches Chlorcalcium (= CaCl3CaO) bildet, welches das Chlorammoni
schwierig zersetzt. Die Waschflüssigkeit in der Flasche B, welche dur
hinzugetretene Destillat um Vieles zugenommen hat, wird bei Seite geste
bei der nächsten Operation anstatt Wasser mit in den Kolben gegeben.
erhält von 100 Th. Salmiak nahe 31 Ammoniak, welche gegen 310 Salmi
von 0,960 spec. Gew. bei 17,5° liefern, worin 10 % Ammoniak enthalte
Dessen Aequivalent ist demnach = 170.

Eigenschaften des Salmiakgeistes. Die wässerige Aetzammoniakflüssigkeit ist eine farblose, wass
Flüssigkeit von höchst durchdringendem ammoniakalischen Geruc
scharfem, ätzendem Gsschmack, reagirt gegen gefärbte Papiere stark
lisch, wegen Verflüchtigung des Ammoniaks verschwindet aber
Reaction allmälig wieder. Rother Wein wird dadurch mehr oder w
tief grün gefärbt, Eiweiss, Milch, Gallerte werden nicht verändert
nicht coagulirt. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser und We
mischbar. Die Salze, welche Talk und Thonerde, sowie basische S
metalloxyde als Grundlage enthalten, werden davon mehr oder w
vollständig zerlegt und die Basen theils rein, theils als unlösliche ba
Verbindungen abgeschieden; einige der gebildeten Niederschläge si
einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, so der Zink-, Cadm
Zeichen der Reinheit. Silber-, Nickel- und Kobaltniederschlag. Reiner, zum arzneilich
analytischen Gebrauche bestimmter Salmiakgeist soll vollkommen kla
farblos sein, nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure
empyreumatischen Geruch wahrnehmen lassen, beim Verdunsten au
tinblech ohne allen Rückstand verschwinden, Kalkwasser nicht t
nach der Uebersättigung mit reinem concentrirten Essig durch ver
Silber- und Barytlösung und ebenso durch Schwefelwasserstoffwass
nerlei Färbung oder Trübung erleiden.

Geistiger Salmiakgeist. Wenn bei Bereitung der Aetzammoniakflüssigkeit in der Zwischenflas
und in dem Recipienten C anstatt Wasser Weingeist von 0,820 vorgeschlag
Uebrigen aber ganz in gleicher Weise verfahren wird, so erhält man di
Dzondi benannte geistige Ammoniakflüssigkeit (*Spiritus Ammoniaci*
Dzondii Ph. Bor.), welche bei einem spec. Gew. = 0,808—0,810 dieselbe Qu
Ammoniak, wie das vorhergehende Präparat, enthält. Der sogenannte
Ammonii vinosus dagegen ist nur ein Gemisch aus 1 Th. wässerigem Salmia
und 2 Th. höchstrectificirtem Weingeiste.

2. Kohlensaures Ammoniumoxyd.

(Ammoniacum carbonicum Ph. Bor., Ammonium carbonicum siccum Ph. Austr., Alcali volatile siccum s. Sal. Cornu Cervi depuratum Antiq.)

Kohlensaures Ammoniumoxyd.

Dieses Salz wird für gewöhnlich in pharmaceutischen Laboratorien [nich]t dargestellt. Man gewinnt es im Grossen auf trockenem Wege durch [Erh]itzen eines innigen Gemenges aus Salmiak (Chlorammonium) und Kreide [(koh]lensaurer Kalk) in irdenen oder gläsernen Gefässen, wobei in Folge [de]r Wechselzersetzung einerseits kohlensaures Ammoniumoxyd und an[de]rseits Chlorcalcium entstehen. Das Chlorcalcium bleibt als nicht [flüch]tig in dem Gefässe zurück, und das kohlensaure Ammoniumoxyd zer[fällt] im Momente seines Entstehens in anderthalb-kohlensaures Salz, wel[ches] aufsublimirt und das obengenannte Präparat darstellt, und in Am[mon]iak und Wasser, die überdestilliren, nämlich:

$$3CaOCO^2 + 3NH^4Cl = 3CaCl + (2NH^4O\,3CO^2) + NH^3 + HO.$$

Eigenschaften.

Es besteht somit das officinelle kohlensaure Ammoniumoxyd in 100 Th. [aus] 55,91 Kohlensäure und 44,09 Ammoniumoxyd (= 28,92 Ammoniak [und] 15,17 Wasser), doch enthält es nicht selten Einmengungen von Was[ser] und kohlensäurereicheren Verbindungen und wohl auch umgekehrt. [Das] aus England eingeführte Salz ist immer ärmer an Ammoniak.

Das Präparat erscheint in weissen durchscheinenden trocknen Stücken [von] festem, faserig-krystallinischem Gefüge, riecht stark nach Ammoniak, [abe]r nicht empyreumatisch, schmeckt scharf laugenhaft, löst sich in 4 bis [5 T]heilen kaltem Wasser, nicht in Weingeist auf. Es muss in wohlver[sch]lossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls es an der Luft Am[mon]iak verliert, mürbe wird und nach und nach in zweifach-kohlensaures [Sal]z (NH^4O, HO, $2CO^2$) übergeht, welches geruchlos und in Wasser we[nig]er löslich ist.

Prüfung auf Reinheit.

Die Aechtheit und Güte des Präparats ergiebt sich leicht aus den so eben [bes]chriebenen äusseren Eigenschaften und dem Verhalten in der Wärme, gegen [Wa]sser, Schwefelwasserstoff, salpetersaures Silberoxyd und salpetersauren Baryt.

a) Wärme: Ein kleines Bruchstück wird auf Platinblech über der Weingeist[lamp]e erhitzt — es muss ohne Rückstand verschwinden.

b) Wasser: Man übergiesst in einem Cylinderglase eine Drachme von dem [gröb]lich zerriebenen Salze mit reichlich einer halben Unze Wasser und schüttelt — die Lösung muss vollständig vor sich gehen — gegenfalls ist es schon zum [The]il in doppelt-kohlensaures Salz übergegangen.

c) Schwefelwasserstoff: Die so eben beschriebene Lösung wird mit reinem [conce]ntrirten Essig bis zum Vorherrschen der Säure allmälig versetzt und darauf, [wen]n Alles wasserklar geblieben, doppelt so viel, dem Volum nach, gutes Schwe[felw]asserstoffwasser zugefügt — es darf keine Trübung eintreten, welche metal[lisc]he Verunreinigungen verrathen würde.

d) Salpetersaures Silberoxyd: Man setzt zu einem kleinen Antheile [de]r mit Essigsäure übersättigten Lösung einige Tropfen aufgelöstes salpetersaures [Sil]beroxyd — es darf keine Trübung stattfinden. Eine flockige dauernd weisse [Tr]übung, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet, würde auf Chlorammo[ni]um, eine weisse, allmälig in das Schwarze übergehende Trübung auf unter[sch]wefeligsaures Salz hinweisen.

e) Salpetersaurer Baryt: Zu einer ähnlichen Probe von der mit Essig[säu]re bis zur sauren Reaction versetzten Lösung fügt man etwas von einem

angemessener Unterhaltung des Feuers dabei, und ein Aufsteigen i ner nicht mehr zu befürchten. Das Rohr in dem Gefässe C mu nahe auf den Boden reichen, weil die gesättigte ammoniakalische F keit specifisch leichter ist, als das Wasser, daher aufsteigt. Der V selbst bei dieser Operation lässt sich durch nachstehende Gleichun anschaulichen:

Aetiologie des Vorgangs.

$$NH^4Cl + CaOHO + Aq. = CaCl + 2HO + NH^3 + Aq.$$

In diesem Schema verhalten sich die Gewichtsmengen Salmiak und hydrat zu einander = 53,5 : 37. In der obigen Vorschrift beträgt al Menge des Kalkhydrats doppelt so viel. Dies ist aber nothwendig, theils Berührungspunkte zwischen der Salmiaklösung und dem wenig löslichen K vermehren, theils weil der gewöhnliche Kalk niemals reines Calciumox sondern stets mehr oder weniger fremde Körper enthält, welche dessen A lent erhöhen, theils endlich, weil wegen der geringen Wassermenge sic basisches Chlorcalcium (= CaCl3CaO) bildet, welches das Chlorammoniu schwierig zersetzt. Die Waschflüssigkeit in der Flasche B, welche dur hinzugetretene Destillat um Vieles zugenommen hat, wird bei Seite geste bei der nächsten Operation anstatt Wasser mit in den Kolben gegeben. erhält von 100 Th. Salmiak nahe 31 Ammoniak, welche gegen 310 Salmi von 0,960 spec. Gew. bei 17,5° liefern, worin 10 % Ammoniak enthalte Dessen Aequivalent ist demnach = 170.

Eigenschaften des Salmiakgeistes.

Die wässerige Aetzammoniakflüssigkeit ist eine farblose, wass Flüssigkeit von höchst durchdringendem ammoniakalischen Geruc scharfem, ätzendem Gsschmack, reagirt gegen gefärbte Papiere stark lisch, wegen Verflüchtigung des Ammoniaks verschwindet aber Reaction allmälig wieder. Rother Wein wird dadurch mehr oder w tief grün gefärbt, Eiweiss, Milch, Gallerte werden nicht verändert nicht coagulirt. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser und We mischbar. Die Salze, welche Talk und Thonerde, sowie basische S metalloxyde als Grundlage enthalten, werden davon mehr oder w vollständig zerlegt und die Basen theils rein, theils als unlösliche ba Verbindungen abgeschieden; einige der gebildeten Niederschläge si einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, so der Zink-, Cadn Silber-, Nickel- und Kobaltniederschlag. Reiner, zum arzneiliche analytischen Gebrauche bestimmter Salmiakgeist soll vollkommen kla farblos sein, nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure empyreumatischen Geruch wahrnehmen lassen, beim Verdunsten au tinblech ohne allen Rückstand verschwinden, Kalkwasser nicht t nach der Uebersättigung mit reinem concentrirten Essig durch ver Silber- und Barytlösung und ebenso durch Schwefelwasserstoffwasse nerlei Färbung oder Trübung erleiden.

Zeichen der Reinheit.

Geistiger Salmiakgeist.

Wenn bei Bereitung der Aetzammoniakflüssigkeit in der Zwischenflas und in dem Recipienten C anstatt Wasser Weingeist von 0,820 vorgeschlag Uebrigen aber ganz in gleicher Weise verfahren wird, so erhält man di Dzondi benannte geistige Ammoniakflüssigkeit (*Spiritus Ammoniaci Dzondii Ph. Bor.*), welche bei einem spec. Gew. = 0,808—0,810 dieselbe Qu Ammoniak, wie das vorhergehende Präparat, enthält. Der sogenannte *Ammonii vinosus* dagegen ist nur ein Gemisch aus 1 Th. wässerigem Salmiak und 2 Th. höchstrectificirtem Weingeiste.

..., Eisen, Nickel, Kobalt, Uran zu prüfen und eventuell diese Metalle daraus ...derzuschlagen.

b) Flüchtige Schwefelleber.

(*Hepar Sulfuris volatile. Liquor s. Spiritus s. Oleum Sulfuris fumans Beguini.*)

Dieses ehemals als Arzneimittel angewandte Präparat (*Liquor Ammonii sulfu-...ti Ph. Bor.* Ed. III.) wird folgendermaassen bereitet: 3 Theile fein gepulverter ...brannter Kalk und 1 Theil Schwefelblumen werden gut gemischt, dann 2 Theile ...pulverter Salmiak zugefügt und das Gemenge in eine tubulirte Porcellanretorte, ...che mit einem Netze von Eisendraht umhüllt ist und von den darin zu behan-...delnden Materialien bis zu $^3/_4$ gefüllt sein kann, eingetragen. Der Tubus der ...torte wird mit einem aus Bolus oder Kreide gefertigten Stöpsel luftdicht ver-...schlossen, an die Retorte selbst eine ebenfalls tubulirte gläserne Vorlage, worin ... Theile Wasser vorgeschlagen sind, in der Art applicirt, dass der Retortenhals ...is in den Bauch der Vorlage reicht und über dem Wasser ausmündet. Die Fu-...gen werden mit einem dicken Kitte aus Mehl, Leinmehl und Wasser, worüber ... in Bittersalzlösung getauchter Leinwandstreifen überbunden wird, luftdicht ...schlossen, in den Tubus der Vorlage aber ein heberförmig gebogenes Rohr, ...ssen äusserer längerer Schenkel in einem etwas Wasser enthaltenden Medicin-...se oberhalb der Wasserfläche ausmündet, zur Ableitung der ausgedehnten Luft ...d der unverdichteten Gasarten eingepasst. Nachdem Alles in dieser Weise vor-...richtet, wird unter die Retorte, welche man in einem Windofen in passender ...eise mittelst eines Triangels aus starkem Eisendraht festgestellt hat, Feuer ...geben und dasselbe allmälig bis zum schwachen Glühen des Retortenbodens ...steigert. Sobald bei dieser Temperatur nichts mehr Flüssiges übergeht, lässt ...an den Apparat erkalten, nimmt ihn dann auseinander und giesst das Destillat, ...lches 3 bis $3^1/_2$ Theile betragen wird, in ein Gefäss mit gut schliessendem ...asstöpsel aus, — der Rückstand in der Retorte besteht aus Calciumoxyd, ...lorcalcium, Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk, das Destillat selbst aber ...s einer Auflösung von Aetzammoniak und Zweifach-Schwefelammonium in dem ...ei der Operation selbst gebildeten und dem vorgeschlagenen Wasser, denn auch ...ann, wenn kein Wasser vorgeschlagen wird, ist das Destillat flüssig, nur ist ...ber in solchem Falle bei der Operation eine besonders starke Abkühlung der ...orlage nothwendig. Der Vorgang dürfte demnach in seinem Endresultate fol-...gender Gleichung entsprechen:

Flüchtige Schwefelleber.

Vorgang bei der Bereitung.

$$3NH^4Cl + 5CaO + 6S =$$
$$3CaCl + CaS + CaOSO^3 + (2NH^4S^2, NH^3, HO).$$

Das Präparat bildet eine orangerothe Flüssigkeit, welche an der Luft schwach raucht, viel stärker aber, wenn es ohne Vorschlag von Wasser bereitet wurde, und durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riecht. Es ist mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit Aether. Mit der dreifachen Menge Weingeist verdünnt, stellt es den *Liquor antipodagricus s. Tinctura Sulfuris volatilis Hoffmanni* dar.

6. Chlor-Ammonium.

NH^4Cl oder $AmCl = 53,5$.

(*Ammonium chloratum Ph. Austr., Ammoniacum hydrochloratum Ph. Bor., Ammoniacum muriaticum.*)

Salmiak.

Das Chlorammonium, *Chloretum ammonicum*, gewöhnlich Salmiak, *Sal Ammoniacum*, genannt, wird in eigenen Fabriken aus den bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper gewonnenen alkalischen Producten auf verschiedene Weise dargestellt (vgl. S. 339) und in Form von losen, kleinen Krystallen oder sublimirten Broten in den Handel gebracht. Zum medicinischen Gebrauche darf nur der vollkommen weisse sublimirte Salmiak angewandt werden, denn dieser ist vollkommen

Krystallisirter Salmiak.

rein. Da er sich jedoch wegen seiner grossen Zähigkeit nur sehr s rig pulvern lässt, besonders da hierzu metallene Mörser nicht b werden dürfen, so löst man ihn in kochendem reinen Wasser au lässt durch Erkalten krystallisiren, wo er dann gewöhnlich in k biegsamen, federigen Krystallen, welche aus kleinen aneinandergere Oktaëdern bestehen, anschiesst. In pharmaceutischen Laboratori schieht die Auflösung am besten in einem etwas flachen Porcellank welchen man in einer Sandkapelle oder in einem Dampfbade erv Man giesst so viel reines heisses Wasser in den Kessel, dass ein i sen Mündung gestellter porcellanener Durchschlag 1—2 Zoll in das ser taucht, und füllt nun letzteren mit reinen, nussgrossen Stücke dem Salmiak, welche man durch neue ersetzt in dem Maasse, a aufgelöst werden. Sobald eine Auflösung nicht weiter stattfindet, man den Durchschlag heraus, lässt abtropfen, stellt ihn in einer S bei Seite und lässt den Kessel nebst Inhalt an einem kühlen Orte erkalten. Nach 12 Stunden wird die Flüssigkeit von den Krystalle gegossen, letztere in einem grossen conischen Verdrängungstrichter, untere Oeffnung lose verschlossen wird, gesammelt, die Flüssigkeit i Kessel zurückgegeben, der Durchschlag von Neuem aufgesetzt, wenn wendig, etwas frisches Wasser zugefügt und wie im Vorhergehenden gefahren, bis aller zur Auflösung bestimmte Salmiak verbraucht ist. letzte Mutterlauge wird dann für sich verdampfen gelassen oder b dem spec. Gew. von 1,06 verdünnt und als *Solutio Ammonii ch* welche in 5 Theilen 1 Th. Salmiak enthält, zum Recepturgebrauche bewahrt, oder auch zur Bereitung von Salmiakgeist verwandt. Di sammelten Krystalle werden nach vollständigem Abtropfen in Spahns über Fliesspapier ausgebreitet getrocknet. — Zum Salmiakgeiste natürlicherweise der minder weisse Salmiak, wofern derselbe nur fre Empyreuma ist, verwandt und derselbe zu diesem Zwecke unbeden in einem eisernen Mörser zerkleinert werden.

Eigenschaften des Salmiaks.

Der reine Salmiak ist luftbeständig, farb- und geruchlos, schr scharf und stechend salzig, verdampft in mässig hoher Temperatur ständig und unzersetzt. Die Dämpfe verdichten sich zu einem loc Pulver, den sogenannten Salmiakblumen, wenn das Sublimirgefäss ger ist, oder zu einem faserig-krystallinischen, gleichsam geschmolzenen chen, wenn das Sublimirgefäss kleiner, die Temperatur in demselben höher ist. Es löst sich in 3—4 Theilen kaltem und fast gleichvie chendem Wasser, auch etwas in Weingeist, besteht in 100 Th. aus Ammonium und 66,11 Chlor, oder wenn es als chlorwasserstoffsaures moniak betrachtet wird, aus 32,03 Ammoniak und 67,97 Chlorw stoffsäure. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt festen Salze ähnlich, röthet Lackmuspapier, zeigt das den Ammoniums und Chlormetallen im Allgemeinen eigenthümliche Verhalten und demnach nicht gemeinschaftlich mit säurefreien, kohlensauren und schwefelten Alkalien, mit Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalzen ordnet werden.

Man erkennt den Salmiak als solchen an der Flüchtigkeit beim Erhitz Platinblech über der Weingeistlampe, der Löslichkeit in Wasser und dem st ammoniakalischen Geruche beim Erwärmen dieser Lösung mit etwas Aet

Erkennung und Prüfung des Salmiaks.

sigkeit. — Die Reinheit ergiebt sich aus dem Verhalten in der Wärme, gegen asser, Schwefelwasserstoff und salpetersauren Baryt.

a) Wärme: man erhitzt etwas davon auf Platinblech über der Weingeistmpe, — es muss ohne allen Rückstand verdampfen.

b) Wasser: man übergiesst in einem Probircylinder eine kleine Probe mit r 4- bis 6fachen Menge destillirten Wassers und schüttelt, — es muss ohne en Rückstand zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen.

c) Schwefelwasserstoff: die vorhergehende Lösung wird mit der doppeln Menge guten Schwefelwasserstoffwassers gemischt, — es darf weder vor noch ch dem Zusatze von etwas reinem Salmiakgeist irgend eine Färbung oder übung eintreten.

d) Salpetersaurer Baryt: eine kleine Probe von der wässerigen Lösung ird mit einigen Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts versetzt, — die Mihung darf nicht trübe erscheinen.

7. Iodammonium.

(Ammonium iodatum. Ammoniacum hydroiodatum.)

NH^4I oder $NH^3, HI = 145$.

Iodammonium.

Man bereitet das Iodammonium, welches als Arzneimittel kaum, wohl aber der Photographie angewandt wird, am zweckmässigsten durch Wechselzersetzung n Iodkalium und schwefelsaurem Ammoniumoxyd (Jacobsen). Zu diesem ecke löst man 16 Gewichtstheile Iodkalium und 6½ Gewichtstheile schwefelures Ammoniumoxyd, beide vollkommen trocken und jedes für sich in der gegsten Menge reinen Wassers auf, giesst dann beide Lösungen zusammen und t dann noch das doppelte Volum höchstrectificirten Weingeistes hinzu. Nach Stunden filtrirt man vom abgelagerten schwefelsauren Kali ab, süsst dieses t etwas Weingeist aus, lässt dann das weingeistige Filtrat nach Zusatz von ein nig zerriebenem kohlensauren Ammoniumoxyd bei gelinder Wärme zur Trockene rdampfen, und verwahrt das fein zerriebene Salz in einem gut schliessenden fässe. — In Ermangelung von fertigem schwefelsauren Ammoniumoxyd neulisirt man 5 Gewichtstheile rectificirte concentrirte Schwefelsäure, nach vorngiger Verdünnung mit gleichviel Wasser, mit Salmiakgeist und dampft zur ockene ein. Der Rückstand wird gerade 6½ Th. betragen.

Das Iodammonium ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwachem eruche nach Iod, scharfem salzig-bittern Geschmack, beim Erhitzen auf Platinech ohne Rückstand und unter Entwickelung violetter Dämpfe verschwindend. Wasser und Weingeist ist es reichlich löslich; die wässerige Lösung röthet ckmus, wird durch Weingeist nicht gefällt, entwickelt beim Zusatze von Kaliuge den Geruch nach Ammoniak, giebt mit Aetzsublimatlösung einen rothen, it Höllensteinlösung einen gelblichweissen Niederschlag. Der letztere Niederchlag wird durch Salpetersäure und Aetzammoniak nicht aufgenommen.

Bromammonium kann wegen der geringen Löslichkeit sowohl des Bromaliums als auch des Bromammoniums in Weingeist nicht wohl in gleicher Weise ereitet werden. Man erhält es am besten durch Versetzen von wässeriger Bromasserstoffsäure mit Aetzammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschusse und Verunsten der Flüssigkeit bis zur Trockene.

Die Gruppe der substituirten Ammoniake und diesen verwandten Körper.

§ 180. Mit dem Namen substituirtes Ammoniak bezeichnet man mmoniak, in welchem ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch n oder mehrere Aequivalente eines und desselben oder auch verschieder Kohlenwasserstoffe (Hydrocarbyle) oder ähnlicher organischer Radicale bstituirt sind ohne Beeinträchtigung des basischen Charakters des Amniaks, sehr häufig sogar unter Steigerung desselben. Man bezeichnet se Verbindungen gewöhnlich auch als organische Ammoniakbasen

Organische Ammoniak-

oder kürzer als **Aminbasen**, und zwar als primäre, secundäre u näre Aminbasen, je nachdem die Substitution auf 1, 2 oder 3 Wasserstoff sich erstreckt. Die ersteren sind auch Amid-, die Imid-, die dritten Nitrilbasen genannt worden. Ammoniumbasen sie genannt, wenn sie Ammoniumoxydhydrat entsprechen, dessen d monium angehörende 4 Wasserstoffäquivalente substituirt sind.

Die Erzeugungsweise dieser organischen Ammoniakbasen ist eine se nigfaltige. Als eine der einfachsten kann aber diejenige betrachtet werden, von A. W. Hofmann herrührt und dem Vorgange bei der Entstehung moniumhaloidsalze beim Zusammenbringen von Ammoniak und einer Haloi stoffsäure sich anschliesst. Gleichwie nämlich Ammoniak und Iodwassers ammonium oder Ammoniumiodür liefern, nämlich:

$$NH^3 + HI = NH^4, I,$$

und Ammoniumbasen.

so liefern Ammoniak und Iodäthyl Iod-Aethylammonium oder Aethylam iodür, nämlich:

$$NH^3 + AeI = N^{H^3}_{Ae}, I,$$

ferner gleichwie Ammoniumiodür und Kalihydrat: Wasser, Iodkalium und niak liefern, nämlich:

$$NH^4, I + KOHO = 2HO + KI + NH^3,$$

so liefern Aethylammoniumiodür und Kalihydrat: Wasser, Iodkalium und amin, nämlich:

$$N^{H^3}_{Ae}, I + KOHO = 2HO + KI + N^{H^2}_{Ae}.$$

Aethylamin anstatt Ammoniaks mit Iodwasserstoff zusammengebracht gieb rum Aethylammoniumiodür, nämlich:

$$N^{H^2}_{Ae} + HI = N^{H^3}_{Ae}, I,$$

dagegen liefern Aethylamin und Iodäthyl Diäthylammoniumiodür, nämlich

$$N^{H^2}_{Ae} + AeI = N^{H^2}_{(Ae)^2}, I$$

und dieses letztere liefert bei der Zersetzung durch Kalihydrat: Wasse kalium und Diäthylamin, nämlich:

$$N^{H^2}_{Ae^2}, I + KOHO = 2HO + KI + N^{H}_{Ae^2}.$$

Diäthylamin und Iodäthyl geben ferner Triäthylammoniumiodür, nämlich:

$$N^{H}_{Ae^2} + AeI = N^{H}_{Ae^3}, I,$$

und letzteres mit Kalihydrat behandelt geht in gleicher Weise über in Iodkalium und Triäthylamin = NAe^3, das mit Iodäthyl Tetrăthylammoni giebt, welches von einer wässerigen Kalilösung nicht zersetzt, durch Silberoxyd aber in Iodsilber und Tetrăthylammoniumoxydhydrat übergefüh nämlich:

$$NAe^4I + AgO + HO = AgI + NAe^4O, HO.$$

Noch eine andere allgemeine Erzeugungsweise der äthylirten Ammoniake beste dass man Wasserstoff im *status nascens* auf sogenannte Nitrile (vgl. S. 341), d. h. Verbi von Cyan mit Wasserstoff oder letzteren vertretenden Aetherradicalen einwirken lässt (dius in Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI. S. 133). So geben

1) Cyanwasserstoff und Wasserstoff: Methylamin (nämlich: $H, C^2N + 4H = N^{H^2}_{C^2}$

2) Cyanmethyl und Wasserstoff: Aethylamin (nämlich: $C^2H^3, C^2N + 4H = N^{H^2}_{C^4}$

3) Cyanäthyl und Wasserstoff: Propylamin (nämlich: $C^4H^5, C^2N + 4H = N^{H^2}_{C^6H^7}$)

Als Wasserstoff liefernde Materialien wurden von Mendius verdünnte Schwe und Zink benutzt.

die nahen Beziehungen dieser Verbindungen zum Ammoniak und Ammo- zeigen, wird es genügen, die wichtigeren besonderen Eigenthümlichkeiten eren, des Aethylamins, und der letzteren, des Teträthylammoniumoxyd- näher anzugeben. — Das reine wasserfreie Aethylamin ($N^{H^2}_{Ae}$ oder ist eine wasserhelle, leicht entzündliche Flüssigkeit, welche bei 8° C. ein w. = 0,6964 besitzt, in einem Gemische von Aether und fester Kohlen- cht erstarrt und bei 18,7° C. siedet. Es besitzt einen ausnehmend star- oniakalischen Geruch, giebt mit Chlorwasserstoffgas dicke weisse Nebel, ätzend wie Kali und neutralisirt die Säuren vollständig, damit unter on 1 Aeq. Wasser Aethylammoniumoxydsalze erzeugend. Das schwefel- lz ($N^{H^2}_{Ae}HO,SO^3$ oder $N^{H^3}_{Ae}O,SO^3$) ist in Weingeist löslich, während das ende Ammoniumsalz (NH^4O,SO^3) darin unlöslich ist, welches verschiedene n zur Trennung des Aethylamins vom beigemengten Ammoniak benutzt kann. Das schwefelsaure Aethylamin oder richtiger schwefelsaure Aethyl- moxyd bildet auch mit schwefelsaurer Thonerde ein dem gewöhnlichen mmalaun (vgl. S. 341) in Betreff der chemischen Constitution und Krystall- llkommen entsprechendes Doppelsalz. Mit Weinsäure liefert Aethylamin ein saures Salz, doch ist dieses in Wasser und auch in Weingeist sehr löslich, was mit dem entsprechenden Ammoniumsalze bekanntlich nicht ist. Das Aethylamin ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. ng riecht dem wässerigen Salmiakgeiste ähnlich und lässt bei längerem alles Aethylamin entweichen. Gegen Magnesia-, Mangan-, Eisen-, Wis- Chrom-, Uran-, Zinn-, Zink- und Kupfersalze verhält sich die Lösung des nins dem Salmiakgeist ähnlich. Der in Alaunlösung bewirkte Niederschlag in einem Ueberschusse von Aethylamin löslich. Platinchloridlösung wird r mässig concentrirten Aethylaminlösung nicht sogleich gefällt; phosphor- tige Molybdänsäurelösung dagegen verhält sich gegen Aethylamin wie gegen ak. — Unter ähnlichen Verhältnissen, wo Oxamid entsteht (S. 341), geben r und Aethylamin: Weingeist (Aethyloxydhydrat) und Aethyloxamid : $AeO,C^2O^3 + N^{H^2}_{Ae} = AeO,HO + N^{H}_{Ae}C^2O^2$ oder $N^{H}_{\substack{Ae\\C^2O^2}}$), welchem eine Aethyloxaminsäure sich anreiht, u. s. w. *Aethylamin.*

Teträthylammoniumoxydhydrat ist krystallisirbar, in Wasser sehr löslich, ng reagirt stark alkalisch, schmeckt bitter und scharf, und wirkt ätzend lösung, der sie auch im Geruche gleicht. Sie verseift Fette, zieht Koh- aus der Luft an und entwickelt schon in der Kälte Ammoniak aus den umsalzen, verhält sich gegen eine traubenzuckerhaltige Kupferoxydlösung . Die Reactionen gegen gelöste Metallsalze sind dieselben wie die des it Ausnahme der gegen Chromoxydsalze, bei welchen der erzeugte Nie- g von Chromoxydhydrat im Ueberschusse der Base nicht löslich ist. Beim des Teträthylammoniumoxydhydrats mit Iodäthyl findet keine weitere ation von Aethyl statt, sondern es entstehen Triäthylammoniumiodür und Weingeist (= Aethyloxydhydrat). *Teträthylammonium*

---

der Darstellung von Aethylamin kann anstatt Iodäthyl auch Bromäthyl werden. Ebenso wird auch Aethylamin erzeugt, wenn Kalihydrat auf res Aethyloxyd einwirkt (nämlich: $AeO,C^2NO + 2KOHO = 2KOCO^2 +$ nd nimmt man hierbei, anstatt Kalihydrat, Kaliäthylat (KO AeO), so ent- riäthylamin (nämlich: $AeO,C^2NO + 2KOAeO = 2KOCO^2 + NAe^3$). *Anderweitige Entstehung von äthylirten Aminbasen*

---

s im Vorhergehenden vom Aethyl gesagt ist, kann im Allgemeinen uf die übrigen Aetherradicale (Methyl, Propyl, Butyl, Amyl) über- werden, wobei, wie bei den einfachen Aethersalzen, mannigfaltige Beispiele

von Isomerie sich darbieten. So ist Aethylamin $= N_{C^4H^5}^{H^2}$ isomer m
thylamin $= N_{(C^2H^3)^2}^{H}$, Propylamin $= N_{C^6H^7}^{H^2}$ isomer mit Trimethylamin = N

Trimethylamin. Das so eben erwähnte **Trimethylamin**, $= NC^6H^9$ oder $N(C^2H$
NMe^3, ist in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung gekommen. Es ka
durch Einwirkung von Iodmethyl auf Dimethylamin erzeugt werden, näm

a) $N_{(C^2H^3)^2}^{H} + C^2H^3, I = N_{(C^2H^3)^2, I}^{H}$,

b) $N_{(C^2H^3)^2 I}^{H} + KOHO = 2HO + KI + N(C^2H^3)^3$,

findet sich aber auch natürlich vor, so im stinkenden Gänsefuss (*Chenopodium*
im Mutterkorn, in der Heringslacke, und letztere ist auch das wohlfeilste
welches zu dessen Gewinnung benutzt werden kann. Zu diesem Behufe
Heringslacke mit Kalilauge destillirt, das Destillat mit Schwefelsäure neu
verdunstet, dann mit stärkstem Weingeiste aufgenommen, um das schwe
Ammoniumoxyd zu trennen, und von der weingeistigen Lösung der Weing
destillirt. Man wechselt die Vorlage, kühlt dieselbe mit einem Gemisch
und Kochsalz gut ab, giesst durch den Tubus Kalilauge in die Retorte u
die Destillation bei gelinder Wärme fort. Man erhält auf diese Weise in
Instanz eine farblose, sehr flüchtige, brennbare Flüssigkeit, welche stark na
moniak und gesalzenen Heringen riecht, stark alkalisch reagirt, bitterlich
schmeckt und eine sehr concentrirte wässerige Auflösung der Aminbase i
wasserfreie Base ist eine schon bei + 5° siedende Flüssigkeit. Das Tri
amin giebt mit Salzsäure zerfliessliche Krystalle, welche in absolutem We
löslich sind, was mit Salmiak nicht der Fall ist; es fällt Thonerde und
Niederschlag wieder auf, giebt mit Schwefelsäure und schwefelsaurer T
Alaun wie Ammoniak. Es ist mit Methyl-Aethylamin und, wie bereits e
mit Propylamin isomer, mit welchem letzteren es auch nicht selten co
wird. Es unterscheidet sich von beiden zunächst darin, dass demselben n
1 Aeq. Aetherradical einverleibt werden kann, während Methyl-Aethylamin
2, Propylamin deren 3 aufnehmen können.

Phenylirte Aminbasen. Aehnlich wie die Kohlenwasserstoffe aus der Methylreihe lasse
auch die Kohlenwasserstoffe aus der Phenylreihe dem Ammoniak
Austritt von Wasserstoff einverleiben, und ganz besonders sind die
ten Substitute derselben geeignet, unter dem Einflusse desoxydi
Agentien (Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Wasserstoff im *st*
scente, arsenige Säure) solche Verbindungen zu liefern. So geben

Nitrophenyl $= C^{12}{}_{NO^4}^{H^5}$ durch Einwirkung von 6 H
4 HO und $N_{C^{12}H^5}^{H^2}$ Phenylamin (Anilin),

Nitrobenzyl $= C^{14}{}_{NO^4}^{H^7}$ unter ähnlicher Einwirkung
4 HO und $N_{C^{14}H^7}^{H^2}$ Benzylamin (Toluidin),

Nitroxylyl auch Nitrocumyl genannt $= C^{18}{}_{NO^4}^{H^{11}}$
4 HO und $N_{C^{18}H^{11}}^{H^2}$ Xylylamin (Cumylamin, Cumidin) u.

Anilin.

den im Vorhergehenden genannten Aminbasen ist in chemischer und
r Beziehung das **Phenylamin** von besonderem Interesse. Es ist neben
ren ähnlichen Aminbasen im rohen Steinkohlentheeröle und im Dippel'schen
alten, und wurde hier zuerst von Runge und Unverdorben beobach-
rer nannte es **Kyanol** (Blauöl), weil es durch Chlorkalklösung schön
rbt wird, letzterer gab ihm den Namen **Krystallin**, weil es mit Mine-
leicht krystallisirbare Verbindungen eingeht. Es entsteht ausserdem in
Menge bei der Destillation von Indigblau mit Aetzkali (daher der Name
ferner durch wechselseitige Einwirkung von Phenylsäurehydrat und Am-
höherer Temperatur unter gleichzeitiger Abscheidung von Wasser, also
ner Weise wie Oxamid aus Ammoniak und Oxalsäurehydrat entsteht, da-
der Name **Phenylamid**, endlich wenn eine weingeistige Lösung von Nitro-
terer Name des Nitrophenyls) zunächst mit Ammoniak und dann mit Schwefel
off versetzt und erwärmt wird ($C^{12}\frac{H^5}{NO^4} + 6HS = 6S + 4HO + N\frac{H^2}{C^{12}H^5}$).
letztere Bildungsweise bezieht sich der Name **Benzidam**.
Phenylamin oder Anilin ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich aber an
bald bräunt, riecht eigenthümlich, besitzt bei + 16° ein spec. Gew. =
det bei 182° C., ist in Wasser wenig, in Weingeist, Aether, Chloroform,
ichlich löslich; die wässerige Lösung färbt Chlorkalklösung purpurviolett,
sich gegen dreifach-gewässerte Schwefelsäure und chromsaures Kali dem
n ziemlich ähnlich, giebt oxydirenden Mitteln gegenüber zur Entstehung
önen Farbstoffen (Anilinfarben) Veranlassung.

Aethylirte Anilinbasen.

im Aethylamin, so können auch im Anilin oder Phenylamin 1 und 2 Aeq.
stoff durch Aetherradicale aus der Methylreihe substituirt werden, z. B.

Methylanilin $= N\begin{smallmatrix}H\\Me\\Ph\end{smallmatrix}$	Methyl-Aethylanilin $= N\begin{smallmatrix}Me\\Ae\\Ph\end{smallmatrix}$
Aethylanilin $= N\begin{smallmatrix}H\\Ae\\Ph\end{smallmatrix}$	Biäthylanilin $= N\begin{smallmatrix}Ae^2\\Ph\end{smallmatrix}$
Amylanilin $= N\begin{smallmatrix}H\\Am\\Ph\end{smallmatrix}$	Aethyl-Amylanilin $= N\begin{smallmatrix}Ae\\Am\\Ph\end{smallmatrix}$

rd Aethyl-Amylanilin mit Methyliodür behandelt, so entsteht Methyl-Aethyl-
Phenylammoniumiodür $= N\begin{smallmatrix}Me\\Ae\\Am\\Ph\end{smallmatrix}I$, welches mittelst Silberoxydhydrats über-
t wird in **Methyl**-Aethyl-Amyl-Phenylammoniumoxydhydrat $= N\left.\begin{smallmatrix}Me\\Ae\\Am\\Ph\end{smallmatrix}\right\}O,HO$,
e eine **stark alkalisch** reagirende Flüssigkeit ist ($Ph = C^{12}H^5$).
nilide **nennt man** die den Amiden (Ammoniak, dessen Wasserstoff theilweis
ein **Säureradical** substituirt ist), und Anilidsäuren die den Aminsäuren (z. B.
insäure) **entsprechenden**, mittelst Anilins erzeugten Verbindungen. So ent-
t z. B. **dem Benzamid**, $= N\frac{H^2}{C^{14}H^5O^2}$, das Benzanilid, $= N\begin{smallmatrix}H\\C^{12}H^5\\C^{14}H^5O^2\end{smallmatrix}$, und
wie **ersteres beim** Kochen mit Kalilauge Benzoësäure und Ammoniak giebt,
es **Benzoësäure** und Anilin oder Phenylamin $= N\frac{H^2}{C^{12}H^5}$ oder $N\frac{H^2}{Ph}$.

Substituirte Aminbasen

Gleichwie in den Kohlenwasserstoffsäuren Wasserstoff aus dem Radi-
durch **Chlor**, Brom, Iod und Nitroxyl (NO^4) substituirt werden kann,
auch in **vielen** hydrocarbylirten Ammoniaken. Es lassen sich theils
mittelbar, **theils** mittelbar chlorirte, bromirte, iodirte, nitrirte Aminbasen
zeugen, **d. h.** hydrocarbylirtes Ammoniak, in dessen Hydrocarbyl ein
der **mehrere Aeq**. Wasserstoff durch Chlor, Brom u. s. w. substituirt sind,
bei **aber die basische** Wirksamkeit in dem Maasse abnimmt, als das Sub-
ituens **sich vermehrt**. Das einfach-gechlorte, einfach-bromirte und ein-

fach-nitrirte Anilin = $N^{H^2}_{C^{12}H^4_{Cl}}$, $N^{H^2}_{C^{12}H^4_{Br}}$, $N^{H^2}_{C^{12}H^4_{(NO^4)}}$ liefern mit S
wohl charakterisirte Salze, die zweifach-substituirten Verbindungen
mehrentheils neutral, die dreifach-substituirten sind durchaus indiffer

---

Cyan-Aminbasen

Neben basischen Hydrocarbylen können auch organische Säurerad
z. B. Cyan, in das Ammoniak als Substituens eingehen und so die Bi
von oxylirten Aminbasen veranlassen; so entsteht durch Einwirkun
Chlorcyan = CyCl auf Aethylamin Cyan-Aethylammoniumchlorür, nä
$N^{H^2}_{C^4H^5} + C^2N, Cl = N\left.\begin{matrix}H^2\\C^4H^5\\C^2N\end{matrix}\right\} Cl$, gegen welches Kalihydrat sic
gegen Ammoniumchlorür (Salmiak) verhält; es entstehen: 2HO + K
$N\begin{matrix}H\\C^4H^5\\C^2N\end{matrix}$, d. h. Cyanäthylamin. Aehnlich verhalten sich Diäthylamin
thylamin, Phenylamin u. s. w. Die basischen Eigenschaften diese
ähnlicher Ammoniake sind aber sehr vermindert (vgl. § 181). Mit
Cyanaminbasen sind übrigens gewisse hydrocarbylirte Ammoniake ni
verwechseln, welche Cyan nicht als Substituens, sondern als Paarlin
halten, und somit den aldehydirten Säuren vergleichbar sind. So
das Cyanilin, welches unmittelbar durch Einwirkung von Cyan auf
ohne Austritt von Wasserstoff entsteht, nämlich: $N^{H^2}_{C^{12}H^5} + C^2$
Cy, $N^{H^2}_{C^{12}H^5}$, und woraus durch Einwirkung von das Cyan zerstör
Agentien so leicht Anilin regenerirt werden kann.

Natürliche Stickstoffbasen.

§ 181. Die substituirten und gepaarten Ammoniake sind übr
wie schon aus dem natürlichen Vorkommen des Trimethylamins (
354) hervorgeht, nicht ausschliesslich Kunsterzeugnisse, sondern viel
artige Verbindungen werden auch fertig gebildet in organisirten Kö
Pflanzen und Thieren, angetroffen, und zwar sind es besonders Pf
von starker arzneilicher Wirksamkeit, in welchen solche Stoffe als T
eben dieser Wirksamkeit angetroffen werden. Man bezeichnet dahe
diese Stoffe gewöhnlich mit dem Namen Pflanzenbasen, vege
lische Alkalien, Alkaloide und betrachtete dieselben bislan
ausschliesslich als gepaarte Ammoniake, deren Alkalität aber durc
darin enthaltene Ammoniak, und deren eigenthümliche arzneiliche
samkeit vorzugsweise durch den mit diesem Ammoniak verbundenen
ling bedingt sei. Wenn nun auch diese Ansicht von der näheren C
tution der Pflanzenbasen für manche derselben vieles für sich ha
keineswegs allgemein als unrichtig verworfen werden kann, so haben
andererseits vielfache neuere Untersuchungen es ausser Zweifel g
dass sehr viele derselben in Betreff ihrer chemischen Constitution den
basen sich anschliessen und nicht als gepaarte, sondern als subst
Ammoniake sich verhalten. Mehrentheils sind diese Substituenten, a
Ganzes aufgefasst, dreiwerthig, d. h. sie vertreten 3 Aeq. Wassersto
es kann somit dem betreffenden Alkaloid, um es in eine vollständi

Chemische Constitution der Alkaloide.

rte Ammoniumbase überzuführen, nur noch 1 Aeq. eines einwerthigen
rradicals oder basischen Hydrocarbyls einverleibt werden (eine Aus-
e unter den natürlichen Alkaloiden bietet z. B. das Coniin dar, des-
ubstituens nur zweiwerthig ist). Die nähere Constitution dieser Sub-
nten, deren Ein- oder Zwei-Werthigkeit gewöhnlich durch Kommata
hnet wird, ist mit wenigen Ausnahmen (Chenopodin oder Trimethyl-
noch unbekannt, daher auch eine künstliche Production der meisten
lichen Alkaloide bis dahin noch nicht geglückt ist. Findet sich in
Alkaloide unter den Substituenten ein Säureradical, gleichviel ob
stoffhaltig oder sauerstofffrei (z. B. Cyan), so ist dadurch, wie ja
bei den künstlich erzeugten Amiden und Aniliden der Fall ist, die
ität sehr vermindert, zuweilen kaum nachweisbar. Dieselbe tritt aber
ch kräftig hervor, wenn unter dem Einflusse chemischer Agentien
ureradical ausgeschieden und an dessen Stelle Wasserstoff eingeführt
So spaltet sich z. B. das kaum basische Piperin (dessen rohe For-
= $C^{34}H^{19}NO^6$) bei der Behandlung mit Kalihydrat unter Theilnahme
IO in Piperinsäure ($C^{24}H^9O^7$), welche an das Alkali übergeht, und
basisches Piperidin ($NC^{10}H^{11}$), woraus hervorgeht, dass die wahre
itution des Piperins der rationellen Formel $N\begin{matrix}(C^{10}H^{10})'' \\ C^{24}H^9O^6\end{matrix}$ entspricht, d.
ist Ammoniak, von dessen 3 Wasserstoffäquivalenten 2 durch das
erthige Molecül $C^{10}H^{10}$ (vielleicht Amylen) und 1 durch das sauer-
altige Radical der Piperinsäure substituirt sind, und jene Spaltung
somit durch nachstehende Gleichung veranschaulicht werden:

$$N\begin{matrix}(C^{10}H^{10})'' \\ C^{24}H^9O^6\end{matrix} + KOHO = KO, C^{24}H^9O^7 + N\begin{matrix}H \\ (C^{10}H^{10})''\end{matrix}$$

entspricht vollkommen dem Verhalten des Benzanilids unter ähnli-
Verhältnissen (vgl. S. 355). Aehnlich verhält es sich mit dem Atro-
Narcotin. Es sind oxylirte Aminbasen. Das Solanin dagegen ist ein Gly-
d. h. ein mit Zuckeranhydrid gepaartes substituirtes Ammoniak, und
lt in der That beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Zucker und
rhältnissmässig sehr starkes Alkaloid, Solanidin genannt (vgl. S. 377).

Allgemeine Eigenschaften.

Die natürlichen Pflanzenbasen sind mit wenigen Ausnahmen (die sauer-
reien, welche flüssig und destillirbar sind) fest und krystallinisch, beim
rmen zunächst schmelzend, dann unter Zersetzung und Zurücklassung
stickstoffhaltiger Kohle verdampfend; beim Zutritt der Luft erhitzt,
n sie leicht entzündliche Dämpfe aus und hinterlassen einen kohligen
stand, welcher bei fortgesetztem Erhitzen mehr oder weniger leicht
h vollständig verschwindet. In Wasser sind nur wenige reichlich
. Nicotin), andere ziemlich (Codein), die meisten sehr wenig oder
löslich. Die wässerigen Lösungen reagiren alkalisch, schmecken
ntheils bitter, zuweilen scharf (Veratrin). In Weingeist, besonders
m, sind sie ohne Ausnahme löslich, und zwar um so reichlicher, je
er der Weingeist, mit Ausnahme des Strychnins, welches in wasser-
n Weingeist kaum löslich ist. Von Aether werden einige in reich-
r Menge (Chinin, Veratrin), andere kaum (Morphin, Strychnin, Cin-
in) aufgenommen. In Chloroform sind sie mehrentheils sehr löslich
nahme: Morphin, Cinchonin). Von säurefreien alkalischen Laugen wird

nicht mehr gelöst wird, so ist die Säure vollständig neutralisi
men bieten solche alkaloidische Substanzen dar, welche als Su
des Wasserstoffs Säureradicale enthalten, z. B. Narcotin, Piperin
Wird nun die Lösung filtrirt und langsam verdunsten gelasse
mehrentheils ein wohl krystallisirtes Salz erhalten, welches na
nung allen Krystallwassers, wenn solches vorhanden, ausser de
und der Säure noch die Elemente von 1 Aeq. Wasser enthält,
so, als wenn zur Neutralisation der Säure Ammoniak angewa
wäre. Die Haloidwasserstoffsäuren dagegen verbinden sich mit dem
wie mit Ammoniak, ohne Wasseraufnahme. Die wässerigen
der Alkaloidsalze werden durch Lösungen von anorganischen A
fällt, der Niederschlag wird durch einen Ueberschuss des Alkali
löst (Ausnahme bei Morphium). Die Lösung wird ferner ge
Platinchlorid (Ausnahme bei Veratrin bei mässiger Verdünnu
sung, ebenso Coniin) in Folge der Bildung eines dem Platins
sprechenden wenig löslichen Doppelsalzes, welches gewöhnlic
stellung des Atomgewichts des betreffenden Alkaloids benutzt w
lich verhält sich mehrentheils Quecksilberchlorid. Ausserdem br
Fällungen hervor Gerbsäurelösung, Iod in Iodkaliumlösung gelöst
gen von Kalium-Quecksilberiodid, Rhodankalium, Pikrinsäure u.
durch Iodlösung erzeugte Niederschlag ist ein Hyperiodür. — A
larisirten Lichtstrahl üben die natürlichen Alkaloide, in wässe
lösung angewandt, mit wenigen Ausnahmen (Cinchonin, Narcotin
links ablenkende Wirksamkeit aus. Pharmaceutisch wichtige A
sind folgende:

1. Opium-Alkaloide.

Opium-Alkaloide.

§ 182. **Opium** nennt man den aus den verletzten Samen
Mohns ausgeflossenen und an der Luft eingetrockneten Milchs
reich an Stickstoffbasen; man kennt zur Zeit deren sieben bis
lich **Morphin**, **Codein**, **Papaverin**, **Opianin**, **Thebain**
phin), **Narcein** (Pseudomorphin), **Narcotin** (Opian, Dero
welche jedoch bis auf Morphin, Codein und Narcotin nicht in je
sorte gleichzeitig vorzukommen scheinen. Ausserdem finden

als auch bezüglich der arzneilichen Wirksamkeit, denn es ist der hauptsächlichste Träger der Arzneiwirkung des Opiums, dessen Gehalt daran jedoch sehr bedeutende Schwankungen (3—15 %) darbietet. Es ist darin zum Theil mit Schwefelsäure, zum Theil mit Meconsäure verbunden enthalten. Behufs der Gewinnung kann man am einfachsten folgendermaassen verfahren:

Bereitung des Morphins.

Eine beliebige Menge Opium wird zerkleinert und dreimal mit destillirtem Wasser kalt ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden filtrirt und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit starkem Weingeist aufgenommen, die Lösung filtrirt, darauf mit sehr viel Wasser vermischt und, wenn nöthig, abermals filtrirt. Das Filtrat wird nun bis zur starken alkalischen Reaction mit Salmiakgeist versetzt und die Mischung bedeckt durch mehrere Tage bei Seite gestellt. Das Morphin, welches im verdünnten Weingeist nur sehr wenig löslich ist, krystallisirt fast vollständig heraus. Die Krystalle werden in einem Filter gesammelt, mit schwachem Weingeist ausgewaschen und getrocknet, ... man löst dieselben in verdünnter Kalilauge, wobei jede Spur beigemengten Narcotins ungelöst zurückbleibt, filtrirt, versetzt das Filtrat mit ... angemessenen Menge aufgelösten kohlensauren Ammoniaks und lässt ...h 24 Stunden stehen. Die Krystalle werden gesammelt, mit Wasser ...ewaschen und getrocknet. Erforderlichen Falls können sie durch Auf... in siedendem Weingeist und Umkrystallisiren noch vollständiger ge...gt werden.

Dessen Eigenschaften

Das reine Morphin erscheint als weisse, glänzende, durchsichtige, ...twinkelige Säulen, oder als kleine spiessige Krystalle, oder endlich als ...tallinisches Pulver, ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt bitter. Län... Zeit bei 110 °C. erwärmt, werden die Krystalle trübe und undurch...ig, indem sie 6 % Wasser verlieren. Für sich auf Platinblech erhitzt, ...ilzt es, zersetzt sich, stösst entzündliche Dämpfe aus und verbrennt ...ich ohne allen Rückstand. Es ist in Wasser, Aether und Chloroform ...erst wenig löslich, löslich in 90 kaltem und 36 siedendem Weingeist ...90 %. Sehr reichlich wird es dagegen von verdünnten Säuren auf...mmen, welche dadurch neutralisirt werden. Lösungen von säurefreien ... Alkalien nehmen es ebenfalls in reichlicher Menge auf, viel weniger ...gen Aetzammoniakflüssigkeit. In einem Reagircylinder mit reiner conc. ...efelsäure übergossen und im Wasserbade gelinde erwärmt, wird es ...elöst zu einer anfangs grünlichen, dann braunen, endlich weinrothen ...sigkeit, welche beim Zusatze von aufgelöstem chromsauren Kali nicht ... wird, sich auch beim Verdünnen mit Wasser nicht entfärbt. Offici... Salpetersäure giebt bei gleichem Verfahren mit Morphin anfangs eine ...e, dann hyacinthrothe Lösung, welche mit Wasser verdünnt durch Zu... von aufgelöstem Zinnchlorür nicht violett wird. Chlor und Brom wir... ebenfalls in kräftiger Weise zersetzend auf das Morphin ein, daher ... chlor- und bromhaltige Substitute desselben, wie solche vom Codein ...estellt worden sind, nicht existiren. —

und Verhalten gegen Reagentien.

Verdünnt man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit etwas Wasser, ...rmt gelinde und trägt allmälig Morphin ein, so lange als noch davon gelöst ..., so bietet die gewonnene Lösung folgendes charakteristisches Verhalten dar:

Verdünnte Aetzkalilösung bringt eine Trübung hervor, welche schon durch ...n geringen Ueberschuss von der Kalilösung leicht verschwindet, daher wohl

Allgemeine chemische Verhältnisse der Alkaloide.

nur das Morphin in reichlicher Menge gelöst.
werden manche unter eigenthümlichen Färbun
Zersetzung aufgenommen (Morphin, Brucin, Ve
bei solche Färbung nicht (Strychnin, die Chi
es sich mit Salpetersäure. Von verdünnte
licher Menge gelöst, und wird in die sehr
Säure so lange von dem fein zerriebene
nicht mehr gelöst wird, so ist die Säur
men bieten solche alkaloidische Substa
des Wasserstoffs Säureradicale enthalt
Wird nun die Lösung filtrirt und
mehrentheils ein wohl krystallisirt
nung allen Krystallwassers, wenn
und der Säure noch die Element
so, als wenn zur Neutralisation
wäre. Die Haloidwasserstoffsäu
wie mit Ammoniak, ohne W
der Alkaloidsalze werden d
fällt, der Niederschlag wir
löst (Ausnahme bei Mor
Platinchlorid (Ausnahm
sung, ebenso Coniin) i
sprechenden wenig lö
stellung des Atomge
lich verhält sich n
Fällungen hervor (
gen von Kalium-
durch Iodlösung
larisirten Lic
lösung angew
links ablenk
sind folgen

Opium-Alkaloide.

Moh
rei
li
p

... setzt ma
... gewordene Lö
... sigkeit bleibt abe
... er gefärbt.

... hlorwasserstoffsäure mit aufgel
... vermischt, so entsteht ein gelber Ni
... en Zusammensetzung der des Ammo
... th. (z. B. 100 Centigrmm.) von diesem
... rannt, hinterlassen 20,13 Gewichtsth. m
... Platin (99) 391,5 Gewichtsth. verflüchti
... nun hiervon 2 Aeq. Chlor = 71 und 1
... so ergiebt sich für das Aeq. der organi
... die Elemente dieser letztern hat die Eleme
... Stickstoff und Sauerstoff ergeben, und zwa
... chen Formel $NC^{34}H^{19}O^{6} = \overset{+}{M}ph$ entprech
... Da nun durch Einwirkung von Methyl-
... Aeq. Aetherradical einverleibt werden kan
... eine tertiäre Aminbase sich auffassen lässt,
... asserstoff durch die denselben gleichwerthige
... und, also als Morphylamin $= N(C^{34}H^{19}O^{6})'''$
... mensetzung des Substituens $C^{34}H^{19}O^{6}$ ist zur
... Einwirkung von Methyliodür gewonnene K
... iodür $= N\frac{Me}{Mph'''}, I$ und wird durch feuchtes Si
... Methyl-Morphyl-Ammoniumoxydhydrat $= N\frac{Me}{Mph'''}O$
... anyl. —
... dessen Zusammensetzung der empirischen Fo
... kann auch als Morphyl-Ammoniumoxydhydra
... werden, dessen letztes Glied in den Sauerstoffsalzen d
... bei + 100° getrocknete schwefelsaure Morphin is

$$\ldots HOSO^{3} \text{ oder } N\frac{H}{(C^{34}H^{19}O^{6})'''}O, SO^{3}.$$

... werden folgende vorzugsweise als Arzneimittel benut

Mo..

... Morphin, *Morphium aceticum*, $= \overset{+}{M}ph\,HO\,\overline{A}c = 345.$ Man
... isirtes Morphin in einer flachen Porcellanschale zu fei

lver, vermischt dieses mit einer Mischung aus 1 Th. concentrirtester Essigsäure d $^1/_2$ Th. Wasser, lässt das Gemisch mit Fliesspapier bedeckt an einem lauwaren Orte stehen, bis es fest geworden, und zerreibt es dann zu feinem Pulver. as also gewonnene Präparat stellt ein weisses Pulver dar von schwach säuerhem Geruche und stark bitterem Geschmack, verbrennt beim Erhitzen auf Plablech über der Weingeistlampe ohne allen Rückstand, ist in Wasser fast vollndig, nach Zusatz einiger Tropfen conc. Essigs vollständig löslich, ebenso in eingeist, nicht in Aether, und bietet übrigens alle im Vorhergehenden angeführ-, die Auflösung von Morphin in verdünnter Schwefelsäure charakterisirenden actionen dar.

Schwefelsaures Morphin.

Schwefelsaures Morphin, *Morphium sulfuricum*, = $\overset{+}{M}phHOSO^3 + 5HO$ = . Man zerreibt in einem Porcellanschälchen reines Morphin zu Pulver, überst es mit der 20fachen Menge Wasser, erwärmt die Mischung und fügt, unter tdauerndem Umrühren, verdünnte reine Schwefelsäure tropfenweis hinzu, bis es gelöst ist. Man überlässt hierauf die Mischung an einem mässig warmen e der Selbstverdunstung und Krystallisation. Es bildet büschelförmig vereinte, te, farblose Prismen von Seidenglanz, die bei gewöhnlicher Temperatur luftändig sind, in höherer (bis 120°) aber das Krystallwasser (sehr nahe 12 %) eben. Es ist in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich, die Lösung meckt bitter; es verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistpe vollständig, giebt mit Aetzkaliflüssigkeit keinen oder einen Niederschlag, cher durch mehr von dem Fällungsmittel gelöst wird, ohne dabei den Geruch h Ammoniak zu entwickeln, und zeigt im Uebrigen alle die Morphin- und wefelsäuresalze charakterisirenden Reactionen.

Salzsaures Morphin.

Salzsaures Morphin, *Morphium muriaticum*, *S. hydrochloratum s. chlorhydri-*, = $\overset{+}{M}phHCl + 6HO$. Man verfährt wie bei der Bereitung des vorhergehen- Salzes, nur dass man anstatt Schwefelsäure unverdünnte officinelle Chlorwasstoffsäure anwendet. Es krystallisirt in zarten, weissen, seideglänzenden, büschelmig vereinigten Prismen. Es ist luftbeständig, verliert aber in der Wärme alles ystallwasser (14 %), schmeckt bitter, ist in 16—20 Th. kaltem, gleichviel heis- Wasser, noch leichter in Weingeist löslich und verhält sich gegen Reagentien die Morphinsalze und die Salzsäuresalze überhaupt.

b. Codein.

Codein.

Das Codein, *Codeinum*, abgeleitet von χωδη, Mohnkopf, bleibt in lge seiner grösseren Löslichkeit in der weingeistigen Mutterlauge zuck, woraus durch Aetzammoniak das Morphin ausgefällt worden ist. iese werden verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser und gebrannr Magnesia zerrieben, von Neuem eingetrocknet, dann mit Aether auszogen, der ätherische Auszug mit soviel Wasser, als er aufzunehmen verag, versetzt und endlich der Selbstverdunstung überlassen. Das Codein ystallisirt hierbei in kleinen, zarten, nadelförmigen Krystallen, welche urch wiederholte Auflösung in kochendem Wasser und Krystallisation vollmmen farb- und geruchlos dargestellt werden können. Aus der wässegen Lösung krystallisirt es bei langsamem Erkalten nicht selten in grosn rhombischen Octaëdern aus.

Eigenschaften.

Das Codein ist beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verennlich, schmeckt bitter, hintennach widerlich scharf, erfordert zur Aufung 80 Th. kaltes und nur 17 Th. kochendes Wasser; in Weingeist, ther ist es noch reichlicher löslich. Die Auflösungen reagiren stark allisch. Zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure oder officineller lpetersäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst, es reducirt nicht säure, giebt mit Chlor, Brom, Salpetersäure chlorirte, bromirte und ni-

Codein.

trirte Substitute. Verdünnte Säuren nehmen Codein leicht auf und dadurch neutralisirt. Die Salze sind meistens krystallisirbar; in gelöst, darauf mit Aether und einigen Tropfen Salmiakgeist verse geschüttelt, wird nichts abgeschieden. Aus Iodsäurelösung wird kein Iod reducirt, verdünnte Eisenchloridlösung nicht blau gefärbt.

Die Auflösung des Codeins in Chlorwasserstoffsäure giebt mit Plati einen Niederschlag, Codein-Platinchlorid, welcher nach vollkommener E rung durch Trocknen zwischen 100 und 120° C. beim Verbrennen 19,57 % hinterlässt. Dies giebt auf 1 Aeq. Platin, = 99, 405,5 verflüchtigbare u brennliche Substanz; hiervon 2 Aeq. Chlor = 71 und 1 Aeq. Chlorwasserst = 36,5 abgezogen, bleiben für die organische Base 299, als deren elemen sammensetzung die Analyse die Verhältnisse $NC^{36}H^{21}O^{6} = \overset{+}{Cd}$ ergeben h aus wässeriger Lösung auskrystallisirte Codein enthält 2 Aeq. Wasser, se pirische Formel ist demnach $\overset{+}{Cd}\,2HO = 317$.

Das Codein nimmt, wie Morphin, nur 1 Aeq. Aetherradical auf, es i nach ein Triamin = $N(C^{36}H^{21}O^{6})'''$, also Codeylamin; das wasserhaltige k Codeyl-Ammoniumoxydhydrat = $N{H \atop Cod'''}O, HO$ aufgefasst werden, dessen Glied in den Sauerstoffsalzen durch eine Säure vertreten ist. Das Codeyl, nähere chemische Constitution unbekannt ist, unterscheidet sich in der Zus setzung von Morphyl nur durch ein Plus von 2CH; aber nichts desto wenig Morphin und Codein in ihren besonderen Eigenthümlichkeiten so ausseror von einander verschieden.

Das wasserfreie Codeyl-Ammoniumiodür = $N{H \atop (C^{36}H^{21}O^{6})'''}I$, welches s durch Auflösen von Codein in heisser wässeriger Iodwasserstoffsäure, E lassen und Trocknen der gebildeten Krystalle bei + 100° C. erhalten hat genau dieselbe Zusammensetzung wie Methyl-Morphyl-Ammoniumio $N{C^{2}H^{3} \atop (C^{34}H^{19}O^{6})'''}I$, ist aber letzterem in den Eigenschaften höchst unähnlich. tes Silberoxyd scheidet aus ersterem unverändertes Codein, also Codeyl- niumoxydhydrat, ab, aus letzterem aber in Wasser sehr lösliches Methyl-M Ammoniumoxydhydrat ($= N{C^{2}H^{3} \atop (C^{34}H^{19}O^{6})'''}O, HO$) in Gestalt eines dunkeln P

Von den anderweitigen krystallisirbaren eigenthümlichen Bestandtheil Opiums sind in pharmaceutischer Beziehung noch von einigem Interesse das cotin und die Meconsäure.

Narcotin.

Das Narcotin, auch Opian und Derosne'sches Salz genannt, ist Opium nächst dem Morphin in reichlichster Menge enthaltene krystallisirbare stoffhaltige Substanz und bleibt beim Ausziehen des Opiums mit kaltem in dem ungelösten Antheile desselben grösstentheils zurück, fehlt demnach in serigen Opiumextracte fast gänzlich. Behufs der Gewinnung des Narcotins dieser Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der saure Auszug Ammoniak gefällt, der Niederschlag gesammelt, getrocknet, endlich mit We in der Siedhitze behandelt. Aus dem siedendheiss filtrirtem Auszuge kryst während des Erkaltens das Narcotin heraus. Durch wiederholtes Auflöse Krystallisirenlassen wird es gereinigt; es bildet farb-, geruch- und geschma Krystalle (gerade rhombische Säulen), schmilzt beim Erhitzen und wird dan setzt. Es ist in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, löslich in geist, Aether und Chloroform, wird durch conc. Schwefelsäure und offic. Sal säure kaum gefärbt. Durch conc. Schwefelsäure jedoch, welche Spuren vo petersäure enthält, oder welcher solche zugesetzt worden ist, wird es mit in blutrother Farbe gelöst. Ein Zusatz von chromsaurem Kali zu der Schwefel mischung bringt diese oder eine andere ähnliche Erscheinung nicht hervor. dünnte Säuren lösen es ohne Zersetzung auf, ohne jedoch davon neutralis werden; die Auflösung schmeckt bitter und wird auch bei stark vorwaltender

Gerbsäure und zweifach-kohlensaure Alkalien gefällt. Speciell erkennt man ‥s das Narcotin noch daran, dass eine mit stark verdünnter Schwefelsäure ‥te Lösung desselben, welche möglichst damit gesättigt ist, bei vorsichtigem ‥pfen bis zur Trockne einen Rückstand hinterlässt, welcher bei weiterem ‥gen Erhitzen citrongelb, dann roth und zuletzt schön grün wird und sich ‥it letzterer Farbe in Wasser löst. Ein Tropfen der Lösung ist hinreichend, ‥f Platinblech diese Erscheinungen hervorzubringen, welche in ihrer Gesammt-‥iem der Pflanzenalkalien zukommen.

‥e Auflösung von Narcotin in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen Nieder-‥ worin auf 1 Aeq. Platin nach Abzug des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure ‥ganische Substanz enthalten sind, worin Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff ‥uerstoff in der empirischen Formel $C^{44}H^{23}NO^{14}$ entsprechenden Verhält-‥ enthalten sind. Unter Einwirkung oxydirender Agentien (Salpetersäure, ‥tein oder Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, Platinchlorid) erleidet das Nar-‥erschiedene Spaltungen und Umwandlungen. Zunächst entstehen unter Auf-‥ von 2O und Ausscheidung von Wasser ein stickstofffreier neutraler Kör-‥pianyl = $C^{20}H^{10}O^{8}$) und eine starke Base (Cotarnin = $C^{24}H^{13}NO^{6}$). ‥ianyl geht dann weiter in Opiansäure ($C^{20}H^{10}O^{10}$) und endlich in Hemi-‥ure ($C^{20}H^{10}O^{12}$) über. — Behandelt man Narcotin mit einer zur vollstän-‥Umwandlung in Cotarnin unzureichenden Menge von Platinchlorid, so ent-‥ine andere Base, die sich in Verbindung mit Platinchlorid abscheidet. Man ‥e Base Narcogenin genannt, da sie durch Ammoniak in Narcotin und ‥in zerlegt wird. — Das Opianyl findet sich auch frei im Opium selbst vor ‥rde früher Meconin genannt.

Zusammensetzung und Umwandlungen des Narcotins.

‥e Meconsäure, womit im Opium das Morphin und Codein wenigstens zum ‥verbunden sind, hat ihren Namen von *Meconium*, einer ehemals üblichen Be-‥ung des Opiums, erhalten. Zur Gewinnung dieser Säure kann man den ma-‥ätigen Rückstand vom Auszuge des Codeins mittelst Aethers verwenden. ‥ht diesen Rückstand mit verdünntem conc. Essig aus, fällt die Flüssigkeit ‥essig, sammelt den Niederschlag, süsst ihn mit Wasser aus, vertheilt ihn ‥n Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas, welches man un-‥rem Umrühren so lange in die Mischung einleitet, bis diese nach starkem ‥ln nach Schwefelwasserstoff riecht. Man trennt die Flüssigkeit vom Schwe-‥ sättigt nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Kalilauge und dampft ‥ystallisation ab. Das also erhaltene meconsaure Kali wird durch wieder-‥Auflösen und Krystallisiren gereinigt, dann zerrieben, in 3 Th. Wasser von ‥mperatur, wozu man vorher etwas mehr Salzsäure zugesetzt, als zur Neu-‥on des enthaltenen Kali's erforderlich ist, aufgelöst und die Lösung erkal-‥assen. Die Säure schiesst in farblosen, schuppenförmigen Krystallen an, ‥Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{14}HO^{11} + 9HO$ ent-‥t: 6 Aeq. oder 21 % von diesem Wasser entweichen in der Wärme, wobei ‥rystalle matt und undurchsichtig werden, die übrigen 3 Aeq. können ganz ‥theilweise durch fixe Basen ersetzt werden, wodurch man 1-, 2- und 3basi-‥salze erhält. Die Meconsäure ist in heissem Wasser viel mehr löslich wie in ‥. Wird die Auflösung längere Zeit für sich oder besser mit einem Zusatze ‥alzsäure gekocht, oder wird die getrocknete Meconsäure bis zu 200° erhitzt, ‥weichen 2 Aeq. Kohlensäure, die Elemente von 1 Aeq. Wasser werden assi-‥ und es entsteht eine neue Säure, deren Zusammensetzung nun den Verhält-‥ $C^{12}H^{2}O^{8} + 2HO$ entspricht, welches Wasser in den Salzen sich ganz oder ‥te durch entsprechende Aequivalente fixer Basis ersetzen lässt. Man hat ‥Säure Comensäure oder auch Metameconsäure genannt. Wird die ‥ung der Meconsäure oder der Comensäure bis 300° gesteigert, so verwan-‥ich diese letztere wieder unter abermaliger Entwickelung von Kohlensäure ‥Assimilation von Wasserelementen in eine dritte Säure, Pyromeconsäure ‥auch Brenzmeconsäure = $C^{10}H^{3}O^{5},HO$. Alle drei Säuren sind ausge-‥et durch die Eigenschaft, Eisenoxydlösung blutroth zu färben; die Färbung ‥ durch ein Uebermaass von Salzsäure (Unterschied von der durch Rhodan-‥n verursachten Röthung) und durch Chlorkalklösung (Unterschied von der ‥ essigsaure Salze verursachten Röthung) aufgehoben.

Meconsäure

und deren Umwandelungen.

2. Alkaloide der Strychnosarten.

§ 183. Das Holz (das sogenannte Schlangenholz), die Rinde (die
nannte falsche Angustura) und die Früchte (die sogenannten Krähenau
von *Strychnos Nux vomica* und ebenso von *Strychnos St. Ignatii* (die soge
ten Ignazbohnen) enthalten zwei organische Basen, welche durch ihre g
Strychnin und Brucin. Giftigkeit, insbesondere durch ihre spec. Wirkung auf das Rückenmark,
gezeichnet sind und die Namen Strychnin und Brucin erhalten haben.
Strychnin, das bei weitem giftigste von beiden, ist auch in dem giftigen Pr
rate gefunden worden, welches die Eingeborenen auf Borneo und and
ostindischen Inseln zur Vergiftung ihrer Pfeile verwenden und unter
Namen Upas-Tieuté und Worara bekannt ist. Behufs der Gewin
von Strychnin werden gewöhnlich die Krähenaugen verwendet.
werden zunächst schwach geröstet, um sie pulverisirbar zu machen,
zerstossen und mit Weingeist von 60 %, zu welchem man etwas Salzs
zugesetzt, ausgekocht. Die Abkochung wird durchgeseiht und mit
Deren Gewinnung. Rückstande die Operation noch einmal wiederholt. Die vereinigten
sigkeiten werden der Destillation unterworfen, um den verwandten W
geist wiederzugewinnen. Den wässerigen Rückstand stellt man durch meh
Tage bei Seite, giesst dann die Flüssigkeit klar ab und filtrirt den
Man versetzt darauf mit einer gesättigten wässerigen Lösung von zweif
kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, lässt abermals
setzen, giesst und filtrirt klar ab und fügt halbsoviel Aetzkaliflüssig
zu, als man von der Lösung des Bicarbonats angewandt hatte. Man
das Ganze 48 Stunden und darüber ruhig stehen, sammelt nach di
Zeit den entstandenen Niederschlag in einem Seihetuche, trocknet ihn
gelinder Wärme, zerreibt zu feinem Pulver, übergiesst letzteres in e
verschliessbaren Glase mit der vierfachen Menge vollkommen entwässe
Weingeistes und lässt das Ganze unter häufigem Schütteln mehrere S
den in gegenseitiger Berührung. Man trennt hierauf die Flüssigkeit
dem Ungelösten und wiederholt mit letzterem die Operation noch einm
Man sammelt endlich den Rückstand in demselben Seihetuche von Neu
lässt ihn trocknen und kocht ihn wiederholt mit Wasser aus, bis etw
von dem erkalteten Filtrate beim Zusatze von concentrirtester Schwef
säure farblos bleibt. Das Ungelöste ist Strychnin. Durch Auflösen
heissem Weingeist von 80—85 % und Krystallisirenlassen wird es ger
nigt. Die geistigen und wässerigen Auszüge von der Behandlung des Ni
derschlages enthalten das Brucin aufgelöst; um dieses daraus in rein
Gestalt abzusondern, werden diese Auszüge mit einander vermischt, m
verdünnter Schwefelsäure gesättigt und so weit abdestillirt und verdampf
bis das Ganze ungefähr dem 100fachen des darin enthaltenen Brucin
entspricht. Die erkaltete Flüssigkeit wird bis zur schwach alkalische
Reaction mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali versetzt, vo
dem etwa entstandenen Niederschlag abfiltrirt und dann mit caustischem
Ammoniak in Ueberschuss vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich da
Brucin in glänzend weissen, zarten Nadeln aus, welche man in einem Filte
sammelt, mit kaltem Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme trocknet
— 1 Pfund Brechnüsse liefert im Durchschnitt 35—40 Grane Strychnin
und 15—22 Grane Brucin. Diese Alkaloide sollen darin an eine beson

e, Igasursäure, welche jedoch noch sehr unvollkommen untersucht
nden sein.

a. Strychnin.

(*Strychnium.*)

Eigenschaften des Strychnins.

Strychnin stellt entweder weisse, glänzende, irreguläre Oktaëder
rseitige Prismen oder endlich ein weisses, krystallinisches Pulver
ngere Zeit in der Temperatur des kochenden Wassers und etwas
erwärmt, verliert es nichts an Gewicht. Auf Platinblech erhitzt,
Anfangs weisse Dämpfe aus, schmilzt dann zu einer bräunlichen
eit und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. Es ist in Wasser,
eiem Weingeist und Aether nur in höchst unbedeutender Menge
sehr reichlich dagegen in wasserhaltigem Weingeist, Chloroform
rdünnten Säuren. Die Lösungen schmecken im höchsten Grade
nd wirken giftig. Mit officineller Salpetersäure übergossen, wird
Farbe (Unterschied von Brucin und Morphin), von concentrirter
elsäure ohne Färbung (Unterschied von Brucin und Veratrin) aufge-
Wird zu letzterer Lösung auf einem Uhrglase mittelst eines Glas-
ein wenig aufgelöstes chromsaures Kali zugefügt und das Ganze
m Glasstabe umgerührt, so entsteht sogleich eine blaue Färbung,
bald violett, endlich grünlich und gelblich wird.*) Anstatt des
sauren Kali's kann auch rothes Blutlaugensalz gen mmen werden —
steht ebenfalls eine intensiv violette Färbung, die weniger rasch
ergehend ist. — Concentrirte Schwefelsäure, welche 1 % Salpeter-
enthält, löst das Strychnin beim Zusammenreiben ohne Färbung auf;
satz einer Spur braunen Bleihyperoxyds aber tritt zuerst eine präch-
blaue, rasch ins Violette, dann ins Rothe, endlich ins Zeisiggrüne
ehende Färbung ein.

Verhalten des Strychnins gegen Reagentien.

Verdünnt man in einem Probircylinder etwas verdünnte Schwefelsäure mit
mehr Wasser, erwärmt und fügt soviel zerriebenes Strychnin zu, als aufge-
wird, so bietet die gewonnene Lösung nachstehende, die Strychninsalzlösung
olche charakterisirende Eigenthümlichkeiten dar:

wird ein wenig davon auf einem Uhrglase behutsam mit reiner concentrirter
efelsäure übergossen, so tritt keine Färbung ein; wird hierauf mittelst eines
tabes eine sehr geringe Menge aufgelösten chromsauren Kali's hinzugebracht
das Ganze durch Umschwenken vermischt, so färbt sich die Mischung blau,
violett und roth;

wird zu etwas von der Lösung von einer verdünnten Kalilösung zugefügt, so
steht eine weisse Trübung, welche durch weiteren Zusatz von der Kalilösung
t verschwindet;

Aetzammoniak verhält sich ebenso;

schüttelt man die trübe Mischung mit Aether, so wird auch hierdurch der
derschlag nicht gelöst, wohl aber durch Chloroform;

wird zu etwas von der Lösung ein wenig verdünnte Schwefelsäure und dar-
f aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali zugesetzt, so entsteht keine Trübung,
ohl aber beim Erwärmen oder beim Zusatz von Ammoniak;

*) Anilin und Anilinsalze zeigen gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali ein ähn-
rbes Verhalten. Die Färbung ist nur weniger violett als blau, tritt auch etwas später ein
al. bei Strychnin. Anilinsalze schmecken nicht bitter.

Iodsäurelösung, Eisenchloridlösung, officinelle Salpetersäure zeigen nicht die beim Morphin beschriebenen Reactionen.

Aequivalent des Strychnins.

In der Auflösung von Strychnin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure veranlasst Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag von Strychnin-Platinchlorid, welches getrocknet und verbrannt 18,2 % Platin hinterlässt. Dies giebt auf 1 Aequivalent Platin nach Abzug des Werths von 2 Aequivalenten Chlor und 1 Aequivalent Chlorwasserstoff für die organische Base die Zahl 334, worin, wie die Elementaranalyse ergiebt, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in den der empirischen Formel $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$ entsprechenden Verhältnissen enthalten sind. Dem Strychnin kann nur 1 Aequivalent Aetherradical einverleibt werden, es ist somit eine Triaminbase und deren rationelle Formel $= N(C^{42}H^{22}NO^{4})''' = NStr'''$ oder $\overset{+}{S}tr = 334$. Das krystallisirte Strychnin giebt in der Wärme kein Wasser ab, und ist somit jedenfalls nur Strychnylamin, welches beim Zusammenbringen mit einer verdünnten Sauerstoffsäure unter Theilnahme von 1 Aequivalent Wasser in ein Strychnyl-Ammoniumoxydsalz übergeht. Die nähere Zusammensetzung des mit dem Namen Strychnyl bezeichneten dreiwerthigen Substituens ist unbekannt, doch können in demselben 1 und mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor und Brom substituirt werden.

Strychnin-Salze.

Von Strychninsalzen ist fast ausschliesslich das salpetersaure Salz in arzneilicher Anwendung, doch haben einige Pharmakopöen auch das salzsaure, schwefelsaure und essigsaure Salz aufgenommen.

Salpetersaures Strychnin.

Salpetersaures Strychnin, *Strychnium nitricum*, $= \overset{+}{S}trHONO^{5} = 39$[illegible] Man zerreibt in einer Porcellanschaale 1 Theil reines Strychnin zu Pulver, füg dazu 20—25 Theile heisses reines Wasser, erwärmt über der Weingeistlampe b nahe zum Sieden und setzt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem Gla stabe oder kleinen Porcellanspatel Salpetersäure, welche mit der doppelten Men Wassers verdünnt ist, allmälig zu, bis alles Strychnin gelöst ist. Auf $3\frac{1}{2}$ Thei Strychnin wird man 2 Theile officinelle Salpetersäure bedürfen. Man lässt da erkalten, giesst nach 24 Stunden die Flüssigkeit von den Krystallen ab und lä erstere an einem mässig warmen Orte vollends verdunsten und krystallisiren. Das salpetersaure Strychnin bildet zarte, farb- und geruchlose, seidenglänzend nadelförmige Krystalle, ist in heissem Wasser und Weingeist sehr löslich, vi weniger in kaltem Wasser und Weingeist, nicht in Aether. — Man erkennt d salpetersaure Strychnin als solches folgendermaassen:

man übergiesst auf einem Uhrglase etwas von dem fein zerriebenen Präp rate mit dreifach gewässerter Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure, wel mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist), rührt um, fügt da einen Tropfen aufgelösten chromsauren Kali's hinzu und schwenkt das Glas beh sam um — es zeigt sich alsbald eine prachtvolle Farbenwandelung in blau, vi lett und roth;

man vermischt eine andere kleine Probe in einem Kelchglase mit einer co centrirten Lösung von Eisenvitriol und lässt dann reine concentrirte Schwefelsäu behutsam an den Wandungen des etwas geneigt gehaltenen Glases herabfliess — es kommt nun an der Scheidegrenze zwischen beiden Flüssigkeiten die Salpet säurereaction zum Vorschein.

Chlorwasserstoffsaures Strychnin.

Chlorwasserstoffsaures Strychnin, *Strychinum muriaticum s. chlorhyd cum*, $= \overset{+}{S}tr, HCl + 3HO = 397{,}5$. Es wird bereitet durch Auflösen von Stry nin in erwärmter verdünnter Salzsäure und Verdunstenlassen der Flüssigkeit gelinder Wärme. Es bildet zarte, seidenglänzende Nadeln, welche in Wasser u Weingeist leicht löslich sind und als chlorwasserstoffsaures Strychnin leicht an d die Strychnin- und die Salzsäuresalze charakterisirenden Verhalten erkannt w den können.

Schwefelsaures Strychnin. Schwefelsaures Strychnin, *Strychnium sulfuricum*, $= \overset{+}{Str}, HO SO^3 + 7 HO$
446. Zwei Theile salpetersaures Strychnin werden in der sechsfachen Menge
sen Wassers gelöst, zu der heissen Lösung 1 Theil krystallisirtes schwefel-
res Natron zugefügt und die Mischung erkalten gelassen. Man sammelt das
krystallisirte Salz in einem Filter, süsst es mit etwas kaltem Wasser aus und
eknet es. Aus der vereinigten Mutterlauge kann das darin noch enthaltene
rychnin mittelst etwas Alkali's ausgefällt werden. — Das schwefelsaure Strych-
ı ist in Wasser und Weingeist wenig löslich und kann als solches leicht an den
Strychninsalze und die Schwefelsäuresalze im Allgemeinen charakterisirenden
actionen erkannt werden. — Auf Platinblech erhitzt, muss es ohne allen
ickstand verbrennen und darf mit verdünnter Kalilauge erwärmt kein Ammoniak
twickeln.

Essigsaures Strychnin. Essigsaures Strychnin, *Strychnium aceticum*, $= \overset{+}{Str}, HO\overline{Ac} = 394$. Reines
rychnin wird in einem Porcellanschälchen zerrieben, darauf mit dem fünften
heile seines Gewichts concentrirtester Essigsäure, welche vorher mit der Hälfte
asser verdünnt worden, auf das Innigste gemischt, die Mischung wird in ge-
der Wärme eingetrocknet und der Rückstand darauf fein zerrieben. Es ist ein
isses Pulver, in Wasser und Weingeist leicht löslich, beim Erhitzen an der Luft
llkommen verbrennlich und im Uebrigen die Reactionen der Strychninsalze
rbietend.

---

b. Brucin.

Brucin. Das in den Krähenaugen neben **Strychnin** enthaltene **Brucin** wird selten
Arzneimittel angewandt. Es wurde zuerst in der sogenannten falschen Angu-
rinde, welche man von *Brucea ferruginea* ableitete, aufgefunden, daher auch
Name. Es ist auch **Caniramin** genannt worden, wegen seiner vermeint-
n Wirksamkeit gegen die Hundswuth. Es ist wie Strychnin eine Triaminbase,
n Zusammensetzung im wasserleeren Zustande zunächst durch die rationelle
nel $N(C^{46}H^{26}NO^{8})'''$ oder NBr · oder $\overset{+}{Br} = 394$ ausgedrückt werden kann. Die
der wässerigen Lösung erhaltenen nadelförmigen Krystalle enthalten 8 Aeq.
tallwasser oder $15\frac{1}{2}\,\%$. Es ist farb- und geruchlos, von sehr bitterem Ge-
ack, weniger giftig als Strychnin, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech
verbrennt ohne Rückstand. Es ist in 320 Theilen Wasser, viel reichlicher in
geist und Chloroform, verdünnter Säure, nur sehr wenig in Aether löslich.
l zu der Lösung des Brucins in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure con-
irte Schwefelsäure allmälig zugefügt, so entsteht eine rosenrothe, schnell in
nroth und endlich in gelbroth übergehende Färbung. Concentrirte Salpeter-
e bewirkt eine braunrothe Färbung. Wird die durch Salpetersäure gefärbte
inlösung etwas erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und hierauf Zinnchlorür-
g zugefügt, so geht die gelbrothe Farbe in tiefviolett über. Aehnliche Reactionen
t das Brucin dar, wenn es in Pulverform im trockenen Reagircylinder mit
entrirter Schwefelsäure und mit officineller Salpetersäure übergossen wird,
kann hierdurch leicht vom Strychnin, den Chinaalkaloiden und auch vom
hin unterschieden werden, welches letztere durch Salpetersäure zwar auch
yacinthroth gefärbt wird, aber die weitere Reaction mit Zinnchlorürlösung
zeigt.

Brucinsalze. Verdünnte Säuren werden durch Brucin neutralisirt. Die Brucinsalze sind in
ser leicht löslich, meistens krystallisirbar. Die Lösung wird durch Kali und
oniak gefällt; der anfangs harzige, später krystallinisch werdende Nieder-
g ist in einem Ueberschusse von Kali nicht löslich, wohl aber in Ammoniak,
dieses sogleich im Uebermaass zugesetzt wird. Nach ganz kurzer Zeit kry-
isirt jedoch aus dieser letzteren Lösung wasserhaltiges Brucin in kleinen con-
isch gruppirten Nadeln heraus, welche sich nun nicht mehr in Ammoniak
. Zweifach-kohlensaures Kali fällt Brucinsalze bei vorhandener freier
e nicht.

Unter der Ein[illegible] oxydirender Agentien erleidet das Brucin verschiedene
würdige Um[illegible]. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Mangan-

hyperoxyd liefert es Methylalkohol. Mit concentrirter Salpetersäure b
zerfällt es, unter Entwickelung von Stickoxyd, in Wasser, Kleesäure, s
saures Methyloxyd und eine nitrirte organische Base, welche Kakoth
nannt worden.

3. Alkaloide aus den Chinarinden.

Die China-alkaloide im Allgemeinen

§ 184. Die Rinde der Chinabäume, Cinchoneen, gehört zu
schätztesten und bewährtesten Arzneimitteln. Die wesentlichen
der arzneilichen Wirksamkeit der Chinarinden sind die darin entl
mit den Namen Cinchonin und Chinin bezeichneten organische
gewöhnlich auch Chinaalkoloide genannt. Sie sind in den Rinden
theils mit einer eigenthümlichen Gerbsäure (Chinagerbsäure) ve
enthalten. Das Chinin ist in arzneilicher Beziehung bei weitem da
tigste, und zwar tritt es, nach Weddel's Untersuchungen, allein
Zellen der lebenden Rindenschicht (Derma) der ächten Cinchone
nämlich in denjenigen Zellen, die in der Faserschicht des Derma's
in der reinen Zellenschicht findet sich vorherrschend Cinchonin. Je
daher auf dem Bruche der Rinde die Faserschicht, um so reicher
Rinde an Chinin. Behufs der Abscheidung dieser beiden Alkaloi
die zerkleinerte Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen,
zug mit Kalkmilch gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgepre
trocknet, gepulvert und mit Weingeist siedendheiss ausgezogen.
filtrirten Auszügen wird der Weingeist zur Hälfte und darüber abd
Aus dem Rückstande krystallisirt beim Erkalten das Cinchonin
das Chinin bleibt gelöst, und wird nach Neutralisation mit ver
Schwefelsäure, Zusatz von Wasser und vollständigem Abdestilli
Weingeistes beim Erkalten in der Form von wenig löslichem n
schwefelsauren Salz gewonnen. Die Mutterlauge giebt durch Fäll
Ammoniak das sogenannte Chinoidin. — Durch concentrirte
säuren erleiden die Chinaalkaloide in der Kälte keine Färbung
schied von Morphin, Brucin, Veratrin, Narkotin, Salicin), ebens
nicht durch die gemeinsame Anwendung von Schwefelsäure und
saurem Kali (Unterschied von Strychnin). Nicht allzu verdünnte Lö
in überschüssiger Säure werden durch zweifach-kohlensaures Alkali
gefällt (weiterer Unterschied von den Opium- und Strychnosalka
ebenso durch Aetzkali-, Gerbsäure-, Iod-, Kalium-Quecksilbe
und Platinchloridlösung. — Die Chinaalkaloide sind, wie aus ihre
halten zu Iodätheren hervorgeht, Triaminbasen, d. h. Ammoniak,
3 Aequivalente Wasserstoff durch ein dreiwerthiges organisches Mole
stituirt ist, dessen Elementarbestandtheile Kohlenstoff, Wasserstoff, St
und Sauerstoff in abweichenden Verhältnissen sind, dessen nähere che
Constitution zur Zeit aber noch ganz unbekannt ist. — Die Platindopp
welche durch Fällung der salzsauren Lösung der Chinabasen mit Platin
gewonnen werden, sind wesentlich von anderen ähnlichen Verbindungen
unterschieden, dass in ihnen auf 1 Aequ. von der organischen Base 2 A
Chlorwasserstoff und 2 Aequivalente Platinchlorid enthalten sind.

und deren Gewinnung.

Quantitative Prüfung der Chinarinden.

Der Gehalt der im Handel vorkommenden Chinarinden an Alkaloiden i
wechselnd und aus der äusserlich wahrnehmbaren Beschaffenheit der Rind
wohl zu beurtheilen. Da nun aber der arzneiliche Werth der Chinarinde
radem Verhältnisse zu diesem Gehalt an Alkaloiden steht, was keineswegs
mit dem Handelspreis der Fall ist, so ist eine nach dieser Richtung hin g

g einer käuflichen Chinarinde vor deren Einkauf jedenfalls sehr zu em- Zur Ausführung solcher Prüfung werden 500 Grane oder 25—30 Gramme vorher gepulverten Rinde mit der zehnfachen Menge Wasser, zu welchem Schwefelsäure zugesetzt worden, auf eine zweckmässige Weise ausge- Solcher Auszug wird am besten durch Verdrängung ausgeführt unter ng einer etwa $^3/_4$ Zoll weiten, an beiden Enden offenen Glasröhre, welche, Ende etwas ausgezogen, so dass die Oeffnung mittelst etwas Baumwolle lose verschlossen werden kann. In diese Röhre wird das betreffende lver, nachdem es vorher mit etwas grobem Glaspulver gemischt worden, ge- mit einer Schicht desselben groben Glaspulvers bedeckt und nun das säure- asser allmälig aufgegossen. Das Abfliessende wird gesammelt, so lange es bitteren Geschmack zeigt. Die sauren Auszüge werden mit $^1/_5$ soviel, als Chinapulver in Arbeit genommen, gebrannter Magnesia vermischt und e in gelinder Wärme bis zur Trockne verdunsten gelassen. Der trockene l wird fein zerrieben und das Pulver zu wiederholten Malen mit höchst recti- Veingeist heiss ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird in einem ta- cherglase im Wasserbade verdunsten gelassen und hierauf die Gewichts- des Gefässes bestimmt. Das Mehrgewicht entspricht sehr nahe dem Ge- in Arbeit genommenen Rindenpulvers an Chinabasen. Durch Behand- Aether kann das Chinin für sich ausgezogen und abgesondert werden.

a. Cinchonin.

Cinchonin, *Cinchonium*, findet sich vorherrschend, jedoch immer tung von Chinin, in der sogenannten braunen Chinarinde (*Cortex scus)*, welche aus der Provinz Huanuko (daher auch die Bezeich- anuko-China) über Lima nach Europa verschifft wird. Der er Rinde daran wechselt übrigens zwischen $^1/_2$ und 3 $^0/_0$. Das bildet farblose nadelförmige Krystalle, oder auch grössere ge- vierseitige Säulen, oder endlich ein lockeres weisses Pulver, durch Fällung von Salzlösungen mittelst Alkali's gewonnen worden. asserfrei, schmilzt in der Wärme und giebt dabei weisse Dämpfe, an kalten Körpern in Flocken oder glänzenden Nadeln anlegen rändertes Cinchonin sind. Es ist dieses Verhalten für das sehr charakteristisch, doch kommt es auch dem Strychnin in wächerem Maasse zu. Es ist in Wasser, alkalischen Flüssigkeiten, nd Chloroform nur sehr wenig löslich, löslich in heissem Wein- sonders wasserfreiem, wird durch concentrirte Mineralsäuren in nicht gefärbt, und auch die Auflösung in Chlorwasser erleidet atze von Salmiakgeist keine Färbung. Die elementare Zusammen- ntspricht den Verhältnissen $C^{40}H^{24}N^2O^2$, auch zunächst durch die Cinchonin.

Formel $N(C^{40}H^{24}NO^2)'''$ oder NCi''' oder $\overset{+}{Ci} = 308$ aus-

nnte Säuren lösen das Cinchonin in reichlicher Menge auf und werden Cinchoninsalze. eutralisirt, doch geht es mit manchen Säuren auch saure Verbindungen Cinchoninsalze sind krystallisirbar, im Allgemeinen in Wasser löslicher ntsprechenden Chininsalze. Sie sind auch in Weingeist löslich, aber ether. Die wässerigen Lösungen sind farb- und geruchlos, schmecken , werden durch reine, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien und bsäure weiss, durch Platinchlorid gelb krystallinisch (vgl. o.) gefällt, or und nachherigen Zusatz von Ammoniak nicht gefärbt, es entsteht r ein gelblichweisser Niederschlag. Als Arzneimittel werden fast aus- das schwefelsaure und das salzsaure Salz benutzt.

efelsaures Cinchonin, *Cinchonium sulfuricum*, = $\overset{+}{Ci}, HOSO^3 + 2HO$ Man fügt zu 50 Theilen alkoholisirtem Weingeist 1 Theil rectificirte con-

Schwefelsaures Cinchonin.

centrirte Schwefelsäure, welche man vorher mit gleichviel Wasser verdünn und darauf 8 Theile fein zerriebenes Cinchonin. Man erhitzt bis zum Siede filtrirt die Lösung noch siedend heiss. Das überschüssige Cinchonin bleibt im zurück. Das fast erkaltete Filtrat wird nun mit dem doppelten Volum A vermischt, wodurch das neutrale schwefelsaure Cinchonin in Gestalt vo weissen, kleinen, nadelförmigen Krystallen sich abscheidet. Durch eine fr nirte Destillation können der Aether und der Weingeist wieder gewonnen w — Kocht man Cinchonin im Ueberschuss mit stark verdünnter Schwefelsäure centrirt die heiss filtrirte Lösung durch Verdunsten und lässt erkalten, so w grössere, aber gewöhnlich etwas gefärbte Krystalle erhalten.

Das schwefelsaure Cinchonin bildet kurze, durchsichtige, glasglänzende, prismatische Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver, ist in 54 T kaltem, viel weniger heissem Wasser löslich, es wird von $6^1/_2$ Theilen rectificirtem Weingeiste, nicht von Aether aufgenommen, und zeigt im Ueb alle die Cinchonin- und Schwefelsäuresalze charakterisirenden Reactionen.

Salzsaures Cinchonin.

Salzsaures Cinchonin, *Cinchonium muriaticum s. chlorhydricum*, = C + 4 Aq. = 380,5. Zwei Theile fein zerriebenes reines Cinchonin werden in Porcellanschaale mit 8 Theilen Wasser, dem 1 Theil officinelle Chlorwasse säure zugefügt worden, übergossen und das Ganze unter Umrühren bis zum S erhitzt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, das Filter mit etwas heissem Wasser gesüsst und das Filtrat an einem mässig warmen Orte verdunsten gelass Das salzsaure Cinchonin bildet glänzende, durchsichtige, geschobene, vier säulenförmige oder auch nadelförmige Krystalle, welche in Wasser und Wei reichlich, in Aether nur wenig löslich sind und im Uebrigen gegen Reag wie die Cinchoninsalze und Salzsäuresalze im Allgemeinen sich verhalten.

b. Chinin.

Chinin.

Das Chinin (*Chinium*) ist in den gelben Chinarinden, besonder sogenannten Königschina (nach Wedell von *Cinchona Calisaya* abstamm vorherrschend (bis 3 %). Es krystallisirt schwieriger als Cinchonin her es nach dem Auskrystallisiren des letzteren in der weingeistigen M lauge zurückbleibt und erst durch Verwandelung in leicht krystallisir schwefelsaures Salz von den es begleitenden fremden Substanzen werden kann. Um aus dem schwefelsauren Salze reines Chinin zu g nen, zerrührt man in einer Porcellanschaale von passender Grösse wichtstheile des officinellen Salzes mit destillirtem Wasser zu einem d Brei, fügt dann 1 Theil mit der vierfachen Menge Wassers verdü officinellen Salmiakgeist von 0,960 specifischem Gewicht hinzu, läss Zeitlang in gegenseitiger Berührung, schüttet dann das Ganze au Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt die Flüssigkeit abfliessen, giesst den Rückstand von Neuem mit destillirtem Wasser und wied diess noch 2—3 mal. Der Rückstand im Seihetuche wird endlich ausgepresst, zuletzt bei gelinder Wärme getrocknet und dann fein rieben. Das also gewonnene säurefreie Chinin stellt ein weisses, m theils unkrystallinisches Pulver dar, welches in der Wärme leicht artig zusammenbäckt, bei 120° zu einer ölartigen farblosen Flüss schmilzt und dabei gegen 14 % (Wasser) an Gewicht verliert. In k Wasser ist das Chininhydrat sehr wenig, etwas mehr in heissem W löslich, Weingeist und Chloroform lösen es in reichlichster Menge die Hälfte des eigenen Gewichts) auf. Von Aether bedarf es in der etwa 60 Theile zur Lösung. Die Lösungen reagiren alkalisch und schm sehr bitter. Alkalische Flüssigkeiten, z. B. Kalkwasser, verdünnte kalilauge und Salmiakgeist, nehmen von Chinin nur wenig mehr als r

asser auf. Concentrirte Schwefelsäure und officinelle Salpetersäure lösen ohne Färbung auf, ebenso Chlorwasser; wird aber zu letzterer Lösung was Salmiakgeist zugefügt, so entsteht eine dunkelgrüne Färbung, aber in Niederschlag, wofern das Chlorwasser in hinreichender Menge angewandt wird. Diese Erscheinung tritt bei den übrigen Chinaalkaloiden cht ein, ist somit für das Chinin charakteristisch.

Die Zusammensetzung des Chinins weicht nur im Sauerstoffgehalte von der s Cinchonins ab. Die die Zusammensetzung des wasserleeren Chinins ausückende empirische Formel ist $C^{40}H^{24}N^2O^4$, die rationelle zunächst $N(C^{40}H^{24}NO^4)'''$ er NCh''' oder $\overset{+}{Ch} = 324$. Das unter 100° getrocknete Präparat ist $N^{H}_{Ch}{}'''O,HO$ 4HO oder $\overset{+}{Ch}\,6HO = 378$. Bei 120° getrocknet ist es $\overset{+}{Ch}\,2HO$ oder $N^{H}_{Ch}{}'''O,HO$, h. Chinylammoniumoxydhydrat, welches letzte Glied in dem krystallwasseren Sauerstoffsalze durch 1 Aequivalent Säure ersetzt ist.

Verdünnte Säuren werden vom Chinin vollständig neutralisirt, doch liefert es h saure Salze. Die Chininsalze (*Sales chinici*) sind meistens krystallisir-, in Wasser und Weingeist, manche auch in Aether löslich. Die Auflösungen, onders die sauer reagirenden, schillern bläulich, schmecken sehr bitter, werden ch säurefreie, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien weiss, durch Gerbre und gelbes Blutlaugensalz weiss, durch Platinchlorid gelb krystallinisch ge-. Die durch Kalkwasser, verdünnte Aetzkali- und Aetzammoniakflüssigkeit in verdünnten Auflösung eines Chininsalzes erzeugten Niederschläge werden nur ch einen grossen Ueberschuss des Fällungsmittels verschwinden gemacht. Vert man die Auflösung eines Chininsalzes mit Chlorwasser und fügt dann Aetzmoniak hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Flüssigkeit, mit oder Niederschlag, je nach der Menge des Salzes und des Chlorwassers. Concen- Schwefelsäure löst die trockenen Salze ohne alle Färbung auf, was ein tes Mittel an die Hand giebt, betrügerische Beimengungen von anderweitigen nischen Substanzen zu entdecken, welche durch concentrirte Schwefelsäure tens verkohlt (Zucker) oder gefärbt (Salicin) werden. Beigemengte Cinchonin- erkennt man auf die Art, dass man etwa 2 Grane des fraglichen Salzes in Probircylinder in etwas wenigem Wasser, dem man einen Tropfen Salz- zugesetzt, löst, darauf 1 Drachme oder etwas darüber Aether und ungefähr oviel Salmiakgeist zufügt, tüchtig schüttelt und dann ruhig stehen lässt. War Chininsalz frei von Cinchonin, so erscheinen beide Flüssigkeitsschichten klar ungetrübt, gegentheils scheidet sich das Cinchonin an der Grenze zwischen er und Wasser ab.

Chininsalze.

Von Chininsalzen werden in der Heilkunde besonders das schwefelsaure, das saure und das baldriansaure Salz benutzt.

Schwefelsaures Chinin, *Chinium sulfuricum*, $= \overset{+}{Ch}HOSO^3 + 7HO = 436$. ses Präparat wird unmittelbar aus der Königschina dargestellt und kommt als rikproduct im Handel vor. — Behufs der Darstellung in pharmaceutischen oratorien (z. B. aus dem Rückstande von den Chinaauszügen) kann man foldermaassen verfahren: Die gröblich zerstossene Rinde wird mit der 4fachen nge Wasser, welchem man etwa $^1/_{60}$ von der in Arbeit genommenen Rinde er concentrirter Salzsäure zugesetzt hat, übergossen, das Ganze wohl unterandergemischt, durch 24 Stunden unter öfterem Umrühren digerirt, dann co-, ausgepresst und mit dem Rückstande dieselbe Operation mit Anwendung der ben Menge Salzsäure noch einmal wiederholt. Sämmtliche auf diese Weise ertene Flüssigkeiten werden in einem kupfernen Kessel bis auf die Hälfte eingeht, dann durch dichte Leinewand geseiht und zu dem Filtrate so lange dünne kmilch zugefügt, bis es Curcumapapier bräunt. Man sammelt den Niederlag auf ein Seihetuch, presst, trocknet, pulvert und kocht endlich das Pulver al mit Weingeist von 75 % aus. Die geistigen Auszüge werden filtrirt, darauf

Schwefelsaures Chinin.

der Weingeist aus dem Wasserbade bis auf $^2/_3$ abdestillirt und der Rückstand endlich erkalten gelassen. Nach Verlauf von 24 Stunden giesst man die chininhaltige Mutterlauge von dem auskrystallisirten Cinchonin ab, sammelt dieses in einem Filter und wäscht es mit rectificirtem Weingeist aus. Die chininhaltige Mutterlauge, zu welcher man den Aussüssweingeist zugefügt, wird mit gleichviel Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur kaum merklichen sauren Reaction versetzt, der Weingeist vollends abdestillirt und der Rückstand noch siedend heiss auf ein leinenes Seihetuch, worüber zuerst ein Bogen weisses Fliesspapier, dann eine Lage gereinigter Thierkohle und darüber abermals ein Bogen weisses Fliesspapier ausgebreitet ist, gegeben. Man lässt das Filtrat durch 24 Stunden in Ruhe stehen, sammelt die lockeren Krystalle auf ein leinenes Seihetuch, presst aus, trocknet und zerreibt dann zu Pulver. Die gesammten Seihetücher werden mit Wasser, zu welchem man ein wenig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, gut ausgesüsst, diese Aussüsswässer mit der Mutterlauge vereinigt und zu dem Ganzen endlich verdünnter Salmiakgeist bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, wodurch eine harzartig zusammenbackende Masse gefällt wird, welche unter dem Namen Chinioidin (S. 375) bekannt ist.

Eigenschaften des schwefelsauren Chinins und

Das schwefelsaure Chinin bildet gewöhnlich sehr weisse, zarte, nadelförmige Krystalle oder ein glänzendes krystallinisches Pulver, welches in warmer trockener Luft verwittert, indem es allmälig gegen 12 % Wasser (6 Aequivalente) verliert. Es ist in 740 Theilen kaltem, 30 Theilen heissem Wasser, 60 Theilen Weingeist, nur sehr wenig in Aether löslich. Wird zu dem in Wasser vertheilten schwefelsauren Chinin auf jedes Gran ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, so geht die Auflösung in viel weniger Wasser leichter und vollständig vor sich. Die Auflösung ist auch bei grosser Verdünnung blau schillernd und bewirkt Coagulation des Salepdecocts.

Man erkennt das schwefelsaure Chinin als solches zunächst an den oben beschriebenen, die Chininsalze im Allgemeinen charakterisirenden Reactionen, und an dem Gefälltwerden der mittelst etwas Salzsäure oder Salpetersäure bewirkten Lösung in Wasser beim Zusatze von aufgelöstem Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt. Die Reinheit ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Weingeist, Wasser, kohlensauren Baryt, concentrirte Schwefelsäure und Aether.

Nachweis der Reinheit.

a. Weingeist: man übergiesst in einem Probircylinder einige Grane mit der zwanzigfachen Menge rectificirten Weingeistes und erwärmt — es muss sich vollständig lösen. Ein Rückstand könnte Gyps u. dgl. sein.

b. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen einige Grane mit der 40—50fachen Menge Wasser und erhitzt bis zum Sieden — es muss eine vollständige Lösung eintreten und auf der Oberfläche der Flüssigkeit dürfen keine Oeltropfen (Stearin- oder Margarinsäure) wahrnehmbar sein.

c. Kohlensaurer Baryt: man fügt zu der vorhergehenden Lösung ebenso viel kohlensauren Baryt, als man Chininsalz angewandt, und welchen man vorher mit Wasser zu einer Milch angerührt hat, digerirt unter zuweiligem Umschütteln eine Zeitlang, giesst dann in ein Schälchen oder Becherglas aus und lässt im Wasserbade eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit destillirtem Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat abermals eintrocknen — der Rückstand darf nur ganz unbedeutend sein. Gegenfalls ist das Chinin entweder mit Salicin, Zucker, Mannit u. dgl. verfälscht. Zur speciellen Erkennung übergiesst man etwas von dem Rückstande in einem Uhrglase mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure: Salicin färbt sich roth, Zucker färbt sich schwarz, Mannit löst sich ohne Färbung. Wird aber der Rest des Rückstandes mit Weingeist erwärmt, so löst sich Mannit und scheidet sich beim Erkalten in kleinen nadelförmigen Krystallen aus.

d. Concentrirte Schwefelsäure: schwefelsaures Chinin wird beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure in einem trockenen Reagircylinder nicht gefärbt, daher man es auch unmittelbar mittelst dieses Reagens auf Salicin und Zucker prüfen kann.

e. Aether: man übergiesst in einem Reagircylinder einige Grane von dem schwefelsauren Chinin mit ungefähr dem 50fachen reinen Aethers, schüttelt wohl um, fügt dann etwa die doppelte Menge vom angewandten Chininsalz an Salmiak-

inzu und schüttelt abermals — es müssen bei ruhigem Stehen zwei klare keitsschichten sich bilden. Enthielt das Chininsalz Cinchonin, so bleibt die- m Aether ungelöst und bildet einen weissen Absatz zwischen der wässeri- d der ätherischen Flüssigkeit.

---

hlorwasserstoffsaures Chinin, *Chinium chlorhydricum s. muriaticum,* HCl + 3HO = 387,5. Man vertheilt 3 Theile bei der Temperatur des nden Wassers getrocknetes officinelles schwefelsaures Chinin in der 12fachen e bis 50° C. erwärmten Wassers, fügt darauf eine Lösung von 1 Theil kry- sirtem Chlorbaryum in 2 Theilen heissen Wassers hinzu und digerirt das e unter öfterem Umrühren bei einer Temperatur, welche 50° nicht über- t. Man filtrirt hierauf durch vorher genässtes Fliesspapier, süsst den im r zurückgebliebenen schwefelsauren Baryt mit warmem destillirten Wasser s und lässt die vereinigten Filtrate in einer flachen Porcellanschaale in mässiger ärme verdunsten, wobei das salzsaure Chinin nach und nach in kleinen perl- tterglänzenden, nadelförmigen Krystallen anschiesst. Sobald nur noch wenig ssigkeit vorhanden ist, stellt man die Schaale an einem kalten Orte durch 24 nden bei Seite, bringt hierauf das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter nwand, entfernt durch Auswinden alle Mutterlauge und lässt die krystallinische sse auf dem auseinandergebreiteten Seihetuche an einem mässig warmen Orte lends trocken werden. Chlor- wasser- stoffsaures Chinin.

Das salzsaure Chinin bildet weisse, feine, nadelförmige Krystalle oder ein stallinisches Pulver, ist in 15 kaltem Wasser, noch reichlicher in Weingeist auch in Aether löslich. Die wässerige Lösung zeigt gegen Reagentien das meine Verhalten der Chinin- und Salzsäuresalze. Die Reinheit kann in ähn- r Weise wie beim schwefelsauren Chinin ermittelt werden.

Baldriansaures Chinin, *Chinium valerianicum,* = $\overset{+}{Ch}HO\overline{Va}$ + 23HO = Drei Theile reines Chinin werden in der fünfachen Menge höchst rectificirten ngeistes gelöst, dazu 1 Theil dreifach gewässerte Baldriansäure zugefügt, die hung mit dem doppelten Volum Wasser vermischt und die Flüssigkeit hierauf ner flachen Porcellanschaale mit Fliesspapier wohlbedeckt an einem mässig nen Orte zur Verdunstung hingestellt. Das Salz schiesst in farblosen, perl- erglänzenden klinorhombischen Tafeln oder in weissen undurchsichtigen, stern- ig gruppirten Nadeln an, welche nach Wittstein in 100 Theilen 51,41 Chinin, 2 Baldriansäure und 33,87 Wasser enthalten. Es riecht schwach nach Bal- n, schmeckt bitter, ist in 110 Theilen kaltem Wasser, viel mehr in Weingeist Aether löslich. Wird die wässerige Lösung über 50° erhitzt, so scheidet das baldriansaure Chinin zum Theil in Gestalt eines harzartigen wasserärme- Salzes aus, welches in Wasser sehr schwierig löslich ist. — Von officineller etersäure wird das baldriansaure Chinin in reichlicher Menge unter Ausschei- g öliger Baldriansäure gelöst. Die verdünnte Lösung darf weder durch sal- ersauren Baryt, noch durch salpetersaures Silberoxyd erheblich getrübt werden. Baldrian- saures Chinin.

Ausser dem schon länger bekannten Cinchonin und Chinin hat man in neuerer bei Bearbeitung verschiedener Chinarinden von noch zweifelhafter Abstam- g Alkaloide kennen gelernt, welche in Betreff ihres allgemeinen Verhaltens r den obigen Chinabasen sich anschliessen, mit der einen oder der andern ar in der Zusammensetzung übereinstimmen, in gewissen speciellen Eigenschaf- sich aber doch davon wesentlich unterscheiden. Es gehören dahin das Aricin r Cusconin, das Chinidin und Cinchonidin. Ander- weitige China- basen.

Das Aricin ist von Pelletier in einer Chinarinde von unbekannter Ab- mmung, welche zuerst unter dem falschen Namen Calisayachina von dem pe- nischen Hafen Arica (daher der Name) nach Bordeaux gekommen war, auf- unden worden. Es ist dieselbe Rinde, welche man gegenwärtig unter dem

Aricin.

Namen *China de Cusco vera* begreift, und worin Leverkoehn die von ihm C conin genannte Base aufgefunden hatte, die bei näherer Prüfung als mit Aricin von Pelletier identisch sich erwies. Mit demselben Aricin identisch ist nach den Untersuchungen von Winkler das Chinovatin, welches M zini aus der Tenchina darstellte. Es bildet lange, weisse, prismatische Krys ist in Wasser kaum, in Aether ziemlich, in Weingeist sehr reichlich löslich. officineller Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, wird es mit g Farbe gelöst. Das schwefelsaure Salz scheidet sich aus der heissbereiteten Lö als gelatinöse Masse ab.

Chinidin.

Das Chinidin wurde von Winkler in der mit dem Namen China de gota bezeichneten, der ächten Königschina sehr ähnlichen Rinde entdeckt, ko aber auch noch in anderen Chinarinden mit Chinin gleichzeitig vor. Nach L entspricht die Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{20}H^{22}N^{2}O^{2}$, nach steur dagegen ist es mit Cinchonin isomer, daher es von Letzterem auch chonidin genannt wird. Es bildet farblose, glasglänzende, harte, gest prismatische Krystalle, welche bei 175° zu einer klaren weingelben Flüssi schmelzen, ohne Gewichtsverlust zu erleiden. Es ist in Wasser kaum, in W geist sehr reichlich löslich; von kaltem Aether bedarf es fast dreimal so vie Chinin zur Lösung. Fein gepulvert mit Chlorwasser übergossen, löst es sich besondere Erscheinung zu einer opalisirenden Flüssigkeit darin auf, welche Zusatze von Ammoniak wasserhell wird, aber nicht die mindeste grüne Färb erleidet, während aus einer Cinchoninlösung das Cinchonin weiss ausgefällt und eine Lösung sowohl von gewöhnlichem Chinin, als auch von β Chinin, wel wohl auch zuweilen mit dem Namen Chinidin bezeichnet wird, eine grasg Färbung erfährt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure färben das nidin nicht.

Verdünnte Säuren lösen das Chinidin sehr leicht auf, und werden dad neutralisirt. Die Salze sind krystallisirbar, im Allgemeinen in Wasser lösli als die Chininsalze, auch in Weingeist sehr löslich, wenig in Aether. Säuref einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien veranlassen in der wässerigen Lös der Chinidinsalze weisse pulverförmige Niederschläge, welche nach längerem St krystallinisch erscheinen und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht lich sind. Platinchlorid giebt einen orangengelben, Gerbsäure einen schmu gelben Niederschlag, gelbes Blutlaugensalz bewirkt keine Fällung. — Das schwe saure Chinidin bildet sternförmig gruppirte, lange, seidenglänzende Nadeln, we in 16 heissem, 130 kaltem Wasser löslich sind (also weit löslicher als das schwe saure Chinin). Ueberschüssige Säure macht die Lösung schillernd, wie beim nin. Manches im Handel vorkommende schwefelsaure Chinin soll von die Salz nicht unerhebliche Mengen beigemischt enthalten. Um dieses zu entdeck wägt man 10 Grane von dem fraglichen schwefelsauren Chinin ab, übergiess in einem Probircylinder mit 2 Drachmen destillirten Wassers, schüttelt eine Z lang anhaltend, filtrirt in einem andern Cylinder ab und süsst den Rückstand Filter noch mit 1 Drachme Wasser aus. Zu diesem Filtrate fügt man $^1/_2$ Drach Aether und einige Tropfen Salmiakgeist zu, schüttelt abermals und lässt dann Gemisch ruhig stehen, damit der Aether vom Wasser sich scheide. War Chininsalz rein, so erscheinen nach einiger Zeit beide Flüssigkeitsschichten k gegenfalls hat sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein weisses Pul abgeschieden, welches durch mehr Aether verschwindet, wenn es Chinidin, dauernd bleibt, wenn es Cinchonin ist.

Cinchonidin.

Cinchonidin hat Wittstein eine Chinabase genannt, die er in einer ihm als *China pseudoregia* bezeichneten Chinarinde aufgefunden. Es krystallisirt farblosen schiefrhombischen Nadeln, und unterscheidet sich wesentlich in d Löslichkeitsverhältnisse sowohl in reinem Zustande als auch der Salze von Chi und Cinchonin. So soll die reine Base bei 18° C. 3287 Theile Wasser, 88 Th Weingeist von 0,833 und 398 Aether, das schwefelsaure Salz 95 Theile Was 48 Theile Weingeist und nur 18 Theile Aether zur Lösung bedürfen.

m Natron und behandelt den wohl ausgewaschenen und getrockneten g mit Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die anz, welche zerrieben ein gelbliches Pulver darstellt. Die Lösung in iebt mit Platinchlorid einen gelben, dem Chininplatinsalz vollkommen ederschlag. — Das Chinioidin des Handels stellt eine trockene, glänähnliche, braune Masse dar, welche zwischen den Fingern erweicht, os ist und bitter schmeckt. Von reinem Wasser wird nichts davon wohl aber von schwefelsäurehaltigem Wasser, von Weingeist und geringer in allen Fällen der Rückstand, um so reiner ist es. Nicht ich ist demselben eine nicht unerhebliche Menge fremder Substanzen, itzensaft, Aloë u. dgl., beigemischt, welche in dem einen oder dem genannten Lösungsmittel nicht löslich, oder löslich sind.

Heijningen hat bei der Untersuchung einer im holländischen Hanmenden Chinioidinsorte eine organische Base aufgefunden, die sich ewöhnlichen Chinin in mehreren Punkten unterscheidet, und dieselbe enannt. Man löst, behufs ihrer Gewinnung, das Chinioidin in wenig irt, destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in verdünnter Schweefärbt mit Thierkohle, fällt mit Ammoniak und löst den ausgewaschechlag wieder mit Aether. Die mit $^1/_{10}$ Weingeist von 90 % vermischte Lösung setzt bei freiwilliger Verdunstung Krystalle von βChinin ab, ch Waschen mit Weingeist gereinigt werden. Das βChinin bildet hscheinende Prismen, welche an der Luft undurchsichtig werden; es kaltem, in 750 kochendem Wasser, in 45 kaltem absoluten Weingeist, endem Weingeist und in 90 Theilen Aether löslich. Die alkoholische t die Polarisationsebene nach rechts ab (Chinin lenkt nach links ab). bei 160° und erstarrt beim Erkalten zu einer harzigen Masse; es Säuren leicht krystallisirende Salze; das neutrale schwefelsaure Salz schwefelsauren Chinin sehr, ist aber weit leichter in Wasser löslich ie Lösung giebt mit Chlorwasser und Ammoniak dieselbe grüne Färdas gewöhnliche Chinin (αChinin). In dem von v. Heijningen unterhioidin war gegen 60 % von dieser Base enthalten, Winkler dagegen in einer aus einer Chininfabrik bezogenen Mutterlauge von der Beschwefelsauren Chinins nicht auffinden können. β Chinin.

---

den Alkaloiden ist den Chinarinden auch eine besondere Säure, die e, eigenthümlich, welche sich in der Rinde zum Theil mit Kalk, zum China-säure.

China-säure. Krusten, ist in 9 Theilen kaltem Wasser löslich, enthält 9,3 % Kalk. Mit
Kleesäure kann daraus die Chinasäure abgeschieden werden. Diese ist kryst
sirbar, in Wasser sehr löslich, weniger in Weingeist, nicht in Aether; die kry
lisirte Säure hat die Zusammensetzung $HO, C^{14}H^{10}O^{10} + HO$. Das erstere W
ist basisches Wasser und durch fixe Basis verdrängbar. Die Chinasäure ist
sonders durch die interessanten Producte merkwürdig, zu deren Entstehung
Veranlassung giebt, wenn sie entweder für sich allein, oder in Berührung
oxydirenden Agentien der Destillation unterworfen wird. Unter diesen Produ
sind besonders ausgezeichnet das Chinon, das farblose und das grüne Hydr
non. — Das Chinon entsteht, wenn Chinasäure mit Braunstein und verdün
Schwefelsäure destillirt wird, nämlich $C^{14}H^{12}O^{12} + 4O = 2CO^2 + 8HO + \overbrace{C^{12}H}^{\text{Chi}}$
und auf dessen Bildung gründet sich die Nachweisung der Chinasäure in
ächten Chinarinden. Die gepulverte Rinde wird zu diesem Zwecke mit Kalkm
ausgekocht, der Auszug verdampft und der syrupsdicke Rückstand in einer
torte mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt. In dem ka
Theile des Apparats lagern sich bei Gegenwart von Chinasäure gelbe Nadeln
Chinon ab, das einen eigenthümlichen iodartigen Geruch besitzt. Mittelst
wasserstoffsäure kann die Chinasäure zu Benzoësäure reducirt werden (v
S. 305).

China-gerbstoff. In welcher Beziehung die Chinasäure zur **Chinagerbsäure** (**Chinage
stoff**), deren Zusammensetzung nach **Schwarz** den Verhältnissen $C^{14}H^{8}O^{9}$
spricht, steht, ist noch nicht ausgemittelt. Diese letztere ist eine amor
gelbliche Masse, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die wässer
Lösung bringt in Eisenoxydsalzlösungen einen graugrünen, in Brechweinsteinlös
einen grauen Niederschlag hervor, absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff, f
sich dunkel und lässt sogenanntes **Chinaroth** fallen, welches auch schon in
Rinde präexistirt. Wird eine wässerige Lösung von Chinagerbstoff in der Wä
langsam verdampft, so erhält man als Rückstand ein rothbraunes hartes Extr
welches, von Neuem mit Wasser übergossen, einen beträchtlichen Rückstand
terlässt, der eine Verbindung von Chinagerbstoff mit Chinaroth ist, in wel
Verbindung der Chinagerbstoff nach wiederholten Auflösungen und Verdampf
gen ganz und gar verwandelt wird. Diese Verbindung ist in kaltem Was
wenig, mehr in heissem Wasser löslich. Sie ist es, welche das Trübewerden
Chinadecocts beim Erkalten veranlasst, ebenso beim Verdampfen des kalt bere
ten Chinaauszugs sich bildet und beim Wiederauflösen desselben in kaltem Was
sich abscheidet. Das Chinaroth selbst ist in Wasser fast unlöslich, löslich da
gen in Weingeist, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe.

Chinovin. In der Königschina ist ausserdem noch eine weitere in Wasser unlösli
stickstofffreie krystallisirbare Substanz enthalten, welche, weil sie zuerst in
von *Portlandia grandiflora* abstammenden sogenannten *China nova* aufgefun
wurde, die Namen **Chinovabitter**, **Chinovin**, **Chinovasäure** erhielt. Neu
Untersuchungen haben dieses Chinovin als eine gepaarte Verbindung erken
lassen, indem es beim Erwärmen der weingeistigen Lösung mit Salzsäure e
Spaltung in Mannitan ($C^{12}H^{12}O^{10}$) und eine Säure, die eigentliche Chinovasä
$= 2HO, C^{48}H^{36}O^{6}$, erleidet. Es ist in Wasser wenig löslich, in Weingeist
Aether in der Wärme reichlich löslich und wird aus diesen Lösungen durch W
ser in voluminösen Flocken gefällt, welche getrocknet und zerrieben ein weis
Pulver von intensiv bitterm Geschmack geben, das von concentrirter Schwe
säure mit rother Farbe gelöst wird.

4. Alkaloide aus Solaneen.

Alkaloide aus Solaneen. § 185. In mehreren der Familie der Solaneen angehörenden Pfla
zen, welche durch eine mehr oder weniger starke betäubende Wirku
ausgezeichnet sind, kommen ebenfalls als Träger dieser *Wirksamke*
alkalische Substanzen vor, so das **Solanin** in den Beeren des schwarze

attens, in der ganzen Pflanze des Bittersüsses und namentlich in nen der in Kellern überwinterten Kartoffeln, das Atropin (Da- n allen Theilen der Tollkirsche und des Stechapfels, das Hyos- in allen Theilen, besonders aber in den Früchten des schwarzen uts, das Nicotin im Tabak. Diese Alkaloide weichen je nach zengattung, von welcher sie abstammen, sowohl in Betreff der rzusammensetzung als auch der chemischen Constitution sehr h von einander ab. Das Nicotin ist eine sauerstofffreie flüchtige Aminbase, das Atropin ist eine oxylirte Aminbase, d. h. ein sub- Ammoniak, worin ein Theil des Wasserstoffs durch ein sauer- ges Säureradical vertreten ist. Das Solanin endlich gehört den n an, d. h. es ist eine Aminbase mit Glycogen oder Zuckeran- ls Paarling, denn wird es mit verdünnter Schwefelsäure oder gekocht, so spaltet es sich unter Aufnahme von Wasser in und Solanidin, nämlich: Alkaloide aus Solaneen.

$$\underbrace{NC^{86}H^{71}O^{32}}_{\text{Solanin.}} + 6HO = \underbrace{3C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glycose.}} + \underbrace{N^{H}_{(C^{50}H^{40}O^{2})}{}''}_{\text{Solanidin.}}.$$

rzneimittel sind bis dahin das Atropin und das Nicotin in Anwendung .

a. Atropin.

vendet zu dessen Gewinnung vorzugsweise die Wurzel von *Atropa Bel-* und verfährt zu diesem Zwecke folgendermaassen: 24 Theile trockene wurzeln werden höchst fein gepulvert, mit 60 Theilen Weingeist von mehrere Tage digerirt, stark ausgepresst, dies nochmals mit einer lenge desselben Weingeistes wiederholt, die vereinigten und filtrirten mit 1 Theile pulverig trockenem Kalkhydrat durch Anreiben hinreichend während 24 Stunden öfters geschüttelt, dann filtrirt, das Filtrat mit r Schwefelsäure tropfenweise bis zum geringen Ueberschusse versetzt, entstandenen Gyps abgeschiedene Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, älfte oder etwas mehr abdestillirt, der Rückstand mit 6—8 Theilen rei- ers verdünnt und das Ganze sehr gelinde bis zur Verdunstung allen s erwärmt. Die rückständige, durch Filtriren nöthigenfalls geklärte af $3^1/_2$—2 Theile vorsichtig eingeengte Flüssigkeit wird nach dem Er- t einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali, am flachen Gefässen, tropfenweis und unter gelindem Umrühren der Flüs- lange versetzt, bis diese schmutzig getrübt wird, und nun einige Stun- he gelassen, um vorweg ein gelbliches Harz abzuscheiden, welches der Lösung ein schillerndes Ansehen ertheilt und der Krystallisation des sehr hinderlich ist; die abgegossene Flüssigkeit wird hierauf noch weiter östem kohlensauren Kali versetzt, so lange sie noch getrübt wird, dann überlassen. Nach 12—24 Stunden ist die Mischung gallertartig gewor- eigt nicht selten auf ihrer Oberfläche oder in der Masse weisse stern- ikte von krystallisirtem Atropin. Beim Umrühren sinkt die Masse zu- sie wird auf ein Filter gegeben, der Inhalt des Filters durch Pressen Fliesspapier von der Mutterlauge getrennt, dann mit Wasser zu einem rieben, abermals durch Filtriren und Pressen zwischen Fliesspapier rocknet, in seinem fünffachen Gewichte Alkohol aufgelöst, die Auflösung ihr 6- bis 8faches Volum reines Wasser ausgegossen und der überflüs- geist verdunstet. Nach 12—24 Stunden findet sich das Atropin, bei tigen Verhältnisse der geistigen Lösung zu dem Wasser, büschelförmig rt und von hellgelber Farbe, sonst aber erscheint es schmutziger und orren angeschossen. Nach dem Abspülen mit wenigem Wasser wird esspapier gelegt und getrock Die erhaltenen Krystalle noch einmal Weise mit Alkohol und Wa ndelt, geben ein fast weisses und Atropin.

Atropin. regelmässig krystallisirtes Alkaloid. — 12 Unzen Belladonnawurzeln geben Ausbeute von etwa 20 Gran reinem Atropin.

Ein anderes abgekürztes Verfahren ist folgendes: die ganze Pflanze beim Beginnen des Blühens gesammelt, zerstossen und ausgepresst. Der wird auf 80—90° C. erwärmt, um Coagulation zu bewirken, darauf colirt. dem Erkalten werden auf je 1 Liter 4 Gramme Aetzkali und 30 Gramme roform zugefügt; das Ganze wird eine Zeit lang wohl durch einander geschü darauf der Ruhe überlassen. Das Chloroform, worin das Atropin übergega sammelt sich als grünlich-ölige Flüssigkeit am Boden. Es wird abgeschieden Wasser gewaschen und aus einer Retorte im Wasserbade abdestillirt. Der stand in der Retorte wird mit Wasser, welchem etwas verdünnte Schwefel zugesetzt, aufgenommen, die Lösung filtrirt und mit einer Lösung von ko saurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird abermals in heissem Wei gelöst, aus welchem das Atropin nun in farblosen nadelförmigen Krystalle schiesst (Rabourdin).

Eigenschaften. Das Atropin bildet zarte, locker zusammengehäufte, nadelför Krystalle, welche farb- und geruchlos sind; auf Platinblech über Weingeistlampe erhitzt, schmilzt es leicht, verdampft theilweis unzer zum grössten Theile wird es zersetzt unter Aufblähen und Ausst entzündlicher Dämpfe, welche sich leicht entflammen und mit helll tender Flamme verbrennen; es bleibt eine glänzende Kohle zurück, di weiterem Glühen ohne Rückstand verschwindet. Mit concentrirter Sc felsäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst, bleibt auch bei träglichem Zusatze von officineller Salpetersäure farblos, ebenso Zusatze von chromsaurem Kali, doch nimmt in letzterem Falle di schung allmälig eine grünliche Farbe an in Folge stattfindender Redu der Chromsäure zu Chromoxyd. Mit dreifachgewässerter Schwefel und Manganhyperoxyd erwärmt entwickelt sich zunächst der Geruch Bittermandelöl und dann Benzoësäuredampf. — In Weingeist und Ch form ist es sehr löslich, viel weniger in Aether und Wasser. Ein (oder 1 Decigramm) mit einer halben Unze (24 C.-C.) Wasser überg und gelinde erwärmt, wird schnell gelöst; die Lösung reagirt alkalisch, schmeckt wenig bitter, scheidet beim Erkalten nichts ab bringt nach vorgängiger stärkerer Verdünnung auf das Auge applicirt lang andauernde Erweiterung der Pupille hervor. Uebergiesst ma einem Reagircylinder 1 Gran (oder 1 Decigramm) mit 200 Granen 20 C.-C.) Wasser, zu welchem man einen Tropfen verdünnter Salz zugesetzt, und schüttelt, so wird es auch ohne Erwärmung rasch g Die Lösung darf durch aufgelöstes kohlensaures Natron nicht ge werden. Bei Anwesenheit von Belladonnin entsteht ein harzähnliche sammenbackender Niederschlag. Goldchloridlösung giebt einen citr ben krystallinischen, Gallustinctur einen dichten flockigen, Prikrinsal säure einen schwefelgelben pulverigen, Iodlösung einen kermesbra Kalium-Quecksilberiodid einen weissen Niederschlag. Iodkalium und dankalium geben keinen Niederschlag.

Verhalten des Atropins gegen Reagentien.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Atropins entspreche Verhältnissen $C^{34}H^{23}NO^{6} = \dot{A}tr = 289$ (Planta). Dessen Verhalten bei hitzen mit einer heiss gesättigten Lösung von Aetzbaryt im zugeschmo Glasrohr im Wasserbade lässt es zunächst als eine amidartige Verbindu scheinen, denn es spaltet sich hierbei unter Theilnahme von 2HO in eine und ein einfacheres Alkaloid (Kraut), nämlich:

$$C^{34}H^{23}NO^{6} + 2HO = HO,C^{18}H^{7}O^{3} + C^{16}H^{17}NO^{4},$$

woraus sich also für Atropin die rationelle Formel $N^{(C^{16}H^{16}O^4)''}_{C^{16}H^7O^2}$ und für das einfachere Alkaloid $N^{H}_{(C^{16}H^{16}O^4)''}$ ergeben würde.

Die Säure, welche mit der Zimmtsäure isomer ist, sich auch oxydirenden Agentien gegenüber dieser ähnlich verhält, ist Atropasäure, das einfachere Alkaloid Tropin genannt worden. — Von Atropinsalzen, welche im Allgemeinen schwierig krystallisiren, werden das schwefelsaure und das baldriansaure Atropin arzneilich angewandt.

Das schwefelsaure Atropin, $\overset{+}{A}trHOSO^3 = 338$, wird bereitet durch Eintragen von reinem Atropin in officinelle verdünnte Schwefelsäure, welche nachträglich noch mit der doppelten Menge reinen Wassers vermischt und mässig erwärmt worden, bis die saure Reaction beseitigt ist (man wird sehr nahe so viel Atropin bedürfen, als man officinelle verdünnte Schwefelsäure in Anwendung genommen), lässt dann im Wasserbade eintrocknen und zerreibt hierauf vorsichtig zu Pulver. Wünscht man das Präparat krystallisirt zu haben, so muss es in der geringsten Menge stärkstem Weingeist gelöst und die Lösung unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure verdunstet werden. Atropinsalze.

Das schwefelsaure Atropin erscheint gewöhnlich als weisses krümeliges Pulver, welches auf Platinblech erhitzt schmilzt, dann sich roth färbt, verkohlt und endlich ohne Rückstand verbrennt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Färbung gelöst, gegen dreifachgewässerte Schwefelsäure und Manganhyperoxyd verhält es sich wie das säurefreie Atropin. In Wasser ist es reichlich löslich; die Lösung wird durch wenig Ammoniak weiss getrübt, mehr Wasser macht die Trübung verschwinden; Chlorbaryum bringt darin eine reichliche weisse Fällung hervor, welche durch verdünnte Salzsäure nicht verschwindet. Eine in dem Verhältnisse von 1 : 200 bereitete wässerige Lösung darf durch Alkalien keine Trübung erfahren.

Das baldriansaure Atropin, $= \overset{+}{A}tr\overline{V}a2HO = 400$, wird nach Collmann's Angabe am sichersten folgendermaassen dargestellt. Man trägt in ein, in einer Porcellanschaale befindliches und bis auf 6° abgekühltes Gemisch aus gleich viel Baldriansäure und reinem Aether Atropin ein (auf 5 Gewichtstheile dreifachgewässerte Baldriansäure wird man 12 Gewichtstheile Atropin bedürfen) und befördert durch Umrühren mit einem Glasstabe die Lösung. Sobald dies geschehen, fügt man ungefähr das Sechsfache vom angewandten Atropin an Aether hinzu, giesst das Ganze in ein Becherglas mit abgeschliffenem Rande, so dass es mit einer ebenfalls abgeschliffenen Glasplatte gut verschlossen werden kann, und erhält das Gemisch bei der Temperatur von — 10°. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation, welche nach etwa 2 Stunden vollendet ist. Man giesst dann den Aether ab, wäscht noch mit etwas Aether aus und lässt in gelinder Wärme trocken werden. Der abgegossene Aether, welcher noch etwas von dem Salze zurückhält, wird zu einer nächsten Bereitung aufbewahrt.

Die Krystalle des frisch bereiteten baldriansauren Atropins sind farblos und durchsichtig, werden aber bald undurchsichtig und, in undicht schliessenden Gefässen aufbewahrt, durch Anziehung von Feuchtigkeit zusammenbackend. Sie riechen nach Baldriansäure, besonders nach dem Zusatze von wenig verdünnter Schwefelsäure. In Wasser und Weingeist ist es sehr löslich, viel weniger in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Ammoniak getrübt, viel Wasser löst den Niederschlag wieder auf. Gallustinctur veranlasst einen weissen, Iodtinctur einen braunen, Goldchlorid einen gelben krystallinischen, Platinchlorid einen pulverigen Niederschlag von Isabellfarbe, Höllensteinlösung bewirkt einen weissen Niederschlag, welcher in Salpetersäure leicht, und auch in viel Wasser löslich ist. Lösungen von Chlorbaryum, Blutlaugensalz und Rhodankalium sind ohne Wirkung.

b. Nicotin.

Das Nicotin findet sich mit organischen Säuren verbunden in allen Theilen der Tabakspflanze. Das frisch getrocknete Kraut enthält je nach den Localitäten zwischen 1—6 %. Der zum Rauchen und Schnupfen vorbereitete Tabak ist Nicotin.

Nicotin.

aber meist ärmer daran als das ursprüngliche Material, indem bei dessen I beitung sehr viel davon zerstört, theils auch verflüchtigt wird. Behufs der winnung desselben kann der Abfall benutzt werden, welcher aus Tabakfab leicht und billig zu beziehen ist. Derselbe wird mit Wasser, welches mit säure stark angesäuert ist, durch kalte Digestion ausgezogen; die durch C und Pressen des Rückstandes gewonnenen Auszüge werden mit Kalkmilc Ueberschuss versetzt, darin nach dem Gewichte noch $^1/_4$ rohes Chlorcalcium löst und das Ganze in einer geräumigen Destillirblase entweder über freiem F oder durch Einströmenlassen gespannter Wasserdämpfe einer raschen Destill unterworfen. Geschieht die Destillation über freiem Feuer, so wird, nac etwa die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, heisses Wasser nachgegc Die Destillation wird fortgesetzt, so lange als das Destillat noch erheblich lisch reagirt. Die alkalischen Destillate werden mit einer Auflösung von Klee oder auch mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, dann im Wasserbade dunstet. Der salzige Rückstand, ein Gemenge aus Nicotin- und Ammonium wird mit höchstrectificirtem Weingeist behandelt, wobei das Nicotinsalz in Lö übergeht, das Ammoniumsalz aber zurückbleibt. Von der abfiltrirten weingeis Flüssigkeit wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand dann mit Aetzkali und Aether geschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung des Nicotins sich sondert, wird dieselbe von der darunter befindlichen wässerigen Flüssigkeit trennt und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Nicotin bleibt als etwas gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit zurück, welche durch Destillation dem Sandbade unter Hindurchleiten eines Stromes Wasserstoffgases wohl fa gewonnen werden kann. Für sich allein destillirt wird es wegen des h Siedepunkts (250°) theilweis zersetzt.

Das Nicotin ist eine farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem, tabakähnlichem Geruche; Platinblech getröpfelt und erwärmt verdampft es ohne Rückstand, Dämpfe fangen leicht Feuer und brennen mit heller russender Fla In Wasser getröpfelt darin untersinkend und beim Umschütteln sich lö zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, ebenso mit Weingeist Aether. Die weingeistige Lösung erleidet beim Zusatze von wenig verdünnter Schwefelsäure keine Trübung. Das Gegentheil würde auf gemengtes Ammoniak hinweisen.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Nicotins entsprechen Verhältnissen $NC^{10}H^7 = \overset{+}{Ni} = 81$. Aus seinem Verhalten zu Iodäthyl hervor, dass es als eine tertiäre Aminbase aufzufassen, d. h. als Ammoniak, aller Wasserstoff durch die 3 Aeq. Wasserstoff gleichwerthige Kohlenwasser verbindung $C^{10}H^7 = Nic'''$ substituirt ist, und die rationelle Formel des Nicotins wäre demnach $NNic'''$, die der Nicotinsauerstoffsalze $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Nic'''}O$, Säur

---

Dem Nicotin in Betreff des Aggregatzustandes und der Element sammensetzung, obwohl von einer ganz verschiedenen Pflanzenfamilie stammend, schliesst sich an das

Coniin.

Vorkommen und Gewinnung des Coniins.

§ 186. Das Coniin findet sich in allen Theilen des gefleckten Schier am reichlichsten in den noch nicht ganz reifen Samen, daher man auch vor weise diese letzteren zur Gewinnung des Coniins anwendet. Zu diesem B werden die zerquetschten Samen mit 6 Th. Wasser und etwa $^1/_4$ ihres Gewi Kaliflüssigkeit destillirt, so lange das Ueberdestillirende noch merklich alka reagirt. Das Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und d im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet. Die rückständige Masse wi einem passenden Gefässe mit einem Gemisch aus 1 Th. Aether und 2 Th. W

geist von 90 % übergossen, das Ganze tüchtig umgeschüttelt, dann absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit abfiltrirt und mit dem Rückstande dieselbe Behandlung noch zweimal wiederholt. In die ätherische Flüssigkeit ist das schwefelsaure Coniin übergegangen; das Ungelöste besteht zum grössten Theile aus schwefelsaurem Ammoniak. Die erstere Lösung wird zur Wiedergewinnung des Aethers und des Weingeistes aus dem Wasserbade destillirt, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt und zur Entfernung des noch rückständigen Weingeistes in einer offenen Porcellanschaale im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet. Die syrupsdicke Masse wird in eine Flasche von passender Grösse gegeben, etwa die Hälfte ihres Gewichts concentrirte Natronlauge und darauf Aether zugefügt. Das Ganze wird wohl umgeschüttelt, dann klären gelassen, der Aether abgegossen, der Rückstand nochmals mit Aether behandelt und sämmtliche ätherische Flüssigkeiten endlich aus dem Wasserbade abdestillirt. Sobald aller Aether entfernt ist, lässt man erkalten, giesst das zurückgebliebene Coniin in eine kleinere tubulirte Retorte über, fügt grobzerstossenes Glas in linsengrossen Stücken soviel hinzu, dass es fast bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reicht, und destillirt dann bei gut abgekühlter Vorlage aus dem Sandbade bis zur Trockene ab. Das Product wird von 10 Pfund frisch getrockneten Samens 12—15 Drachmen betragen.

Eigenschaften. Das reine Coniin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von höchst durchdringendem Schierlingsgeruche, scharfem, widerlichem Geschmack, siedet bei 170°, besitzt ein spec. Gew. = 0,89, löst sich in ungefähr 100 Th. Wasser auf, nimmt selbst bei niederer Temperatur ¼ seines Gewichtes Wasser auf; diese Lösung trübt sich in der warmen Hand. Es ist ferner löslich in Aether, Weingeist, Chloroform und Oelen. **Verhalten des Coniins gegen Reagentien.** Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch Gallustinctur getrübt, fällt aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Silberoxyd, welches in einem Ueberschuss von Coniin löslich ist. Platinchlorid bringt keine Trübung hervor; wird aber zu einer weingeistigen Coniinlösung Platinchlorid zugefügt, so entsteht ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag von Coniinplatinchlorid, welcher in Wasser, nicht aber in Weingeist löslich ist. Von Alkalien wird das Coniin nicht verändert, dieselben vermindern aber seine Löslichkeit in Wasser. Durch concentrirte Mineralsäuren wird es rasch zerstört. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt es eine purpurrothe Farbe an, die nach und nach olivengrün wird. Concentrirteste Salpetersäure in geringer Menge färbt es blutroth; bei grösserem Zusatz kommt die Mischung in's Kochen und färbt sich unter Entwickelung von salpeteriger Säure orange. Mit Chlorgas erhitzt es sich und bildet weisse Nebel, wird dunkelgrün, später braun und extractartig. Mit Iod bildet es unter Erwärmung dicke, weisse Nebel und färbt sich blutroth; durch mehr Iod wird es schön grün und metallisch schimmernd, im durchfallenden Licht schwarzroth, endlich dick und extractartig. Verdünnte Säuren werden vom Coniin neutralisirt. In fester Form und rein lassen sich die Coniinsalze aber nur durch Verdunsten der Lösung im luftverdünnten Raume erhalten. Sie sind dann farblos, schwierig krystallisirbar, das salzsaure Salz ist leicht krystallisirbar (Wertheim), leicht löslich in Wasser und Weingeist und auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether, nicht in reinem Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Iodlösung einen saffrangelben Niederschlag, der bald wieder verschwindet, wird durch Gallustinctur, durch Platinchlorid nur bei grosser Concentration flockig gefällt; mit Alkalien entwickelt die Lösung alsbald den eigenthümlichen Geruch des säurefreien Coniins.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Coniins entsprechen den Verhältnissen $NC^{16}H^{15}$ = 125. Die chemische Constitution entspricht der Formel

Zusammensetzung.

$N^{H}_{(C^{16}H^{14})''}$, d. h. es ist eine secundäre Aminbase, denn es können dems um es in eine Ammoniumbase zu verwandeln, noch 2 Molecüle Aetherr einverleibt werden; so hat man z. B. ein Methyl-Aethyl-Conylammonium $N^{Me}_{Ae\ Con''}$,I dargestellt, welches durch feuchtes Silberoxyd in Methyl-Aethyl- ammoniumoxydhydrat übergeführt werden kann. Dieses ist eine feste, geru nicht flüchtige Substanz, welche bitter schmeckt und sehr stark alkalisch r Das Methyl-Conylamin $= N^{Me}_{Con''}$ dagegen ist vom Coniin kaum anders als Analyse zu unterscheiden. — In Berührung mit der Luft färben sich das und dessen Salze dunkel, es verharzt und gleichzeitig entsteht Buttersäure. teres findet besonders in hohem Grade statt, wenn Coniin der Einwirkung oxydirender Agentien unterworfen wird. Dieses Verhalten lässt es wahrsch erscheinen, dass das als Conyl bezeichnete Molecül ($C^{16}H^{14}$) von zwei Mo Butyryl (C^8H^7 oder Propylcarbonyl $= C^6H^7,C^2$) ausgemacht werde, wonac Coniin die rationelle Formel $N^{H}_{(C^8H^7)^2}$ zukommen würde.

Conhydrin.

Wertheim hat aus dem *Conium maculatum*, besonders aus den Blüth dem völlig reifen Samen, noch eine zweite organische Base abgeschieden, krystallisirbar, aber ebenfalls flüchtig ist. Er hat dieselbe Conhydrin g weil sie in der Zusammensetzung sich vom Coniin nur durch den Geha 2 Aeq. Wasserelementen unterscheidet. Das Conhydrin ist also $NC^{16}H^{17}$(somit mit Conyl-Ammoniumoxydhyrat $= N^{H^2}_{Con''}$,O,HO, welches aber nicht isomer. Durch wasserleere Phosphorsäure kann das Conhydrin in Coniin führt werden, nämlich: $NC^{16}H^{17}O^2 + PO^5 = 2HO,PO^5 + NC^{16}H^{15}$.

5. Alkaloide aus Colchicaceen und Ranunculaceen

§ 187. Auch in diesen Pflanzen, welche mehrentheils durc giftige Wirksamkeit ausgezeichnet sind, kommen als Träger dieser samkeit Alkaloide vor, welche zunächst durch eine grosse S schwierige Krystallisirbarkeit und complexe Zusammensetzung char sirt sind. Sie erscheinen mehrentheils als amorphe, leicht zusa backende Massen. Es gehören unter andern dahin das Veratr den Sabadillsamen und in der weissen Nieswurzel enthalten und logisch ganz besonders durch seine das heftigste Niesen erregende dere Eigenthümlichkeit ausgezeichnet; das Sabadillin, ebenfalls Sabadillsamen enthalten und durch seine Unlöslichkeit in Aether u löslichkeit in Ammoniak zunächst vom Veratrin unterschieden; das J gleichzeitig mit dem Veratrin in der weissen Nieswurzel vorkomme von diesem besonders durch die äusserst geringe Löslichkeit der felsauren Verbindung abweichend; das Colchicin in dem Sam Herbstzeitlose; das Delphinin in den Stephanskörnern; das Ac und Napellin in den verschiedenen Arten des Sturmhuts. Von Alkaloiden sind bis jetzt nur das Veratrin, das Colchicin und das tin unmittelbar in arzneiliche Anwendung gekommen.

a. Veratrin.

Veratrin.

Die von den Samenhüllen befreiten Sabadillsamen werden auf eine mässige Weise zerquetscht, darauf mit heissem Wasser, zu welchem auf Samen 1 Unze concentrirte Schwefelsäure zugefügt worden, zu wiederholte übergossen und durch Digestion ausgezogen. Die vereinigten, klar abge Auszüge werden im Wasserbade bis zur Dicke eines dünnen Syrups con

und dieser Rückstand wird dann mit der 4—5fachen Menge höchstrectificirten Weingeistes aufgenommen. Die weingeistige Lösung wird abfiltrirt und der Rückstand noch einige Male mit Weingeist behandelt. Die vereinigten geistigen Auszüge werden hierauf mit doppelt soviel staubigem Kalkhydrat, als concentrirte Schwefelsäure angewandt worden, versetzt und die Mischung unter öfterem Schütteln durch 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit abfiltrirt, der Bodensatz in einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst und von dem Filtrate der Weingeist aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser, wozu man $^{1}/_{10}$ concentrirten Essig zugesetzt, aufgenommen, die Lösung mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so lange als noch dadurch eine Trübung stattfindet, oder etwas darüber, darauf filtrirt und aus dem Filtrate alles Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Die Flüssigkeit wird durch Filtration vom Schwefelblei getrennt, letzteres mit Wasser ausgesüsst und die gewonnene klare und fast farblose Lösung mit einem Ueberschusse von Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch das Veratrin abgeschieden, das Sabadillin aber in Auflösung zurückgehalten wird. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum gegeben, auf demselben sorgfältig mit destillirtem Wasser abgewaschen, das Filter dann mit Inhalt auf einem trocknen Dachziegel ausgebreitet und an einem mässig warmen Orte trocken werden gelassen. Die trockene Masse wird dann mit grosser Vorsicht zerrieben. Bereitung des Veratrins.

Das also gewonnene Veratrin stellt ein rein weisses amorphes Pulver dar, doch kann es auch krystallisirt erhalten werden in zuweilen $^{1}/_{2}$ Zoll grossen Krystallen (G. Merk), welche die Gestalt von rhombischen Prismen zeigen, anfangs vollkommen farblos und durchsichtig erscheinen, an der Luft aber bald verwittern, porcellanartig und leicht zerreiblich werden. Es schmeckt kaum bitter, dagegen brennend scharf, und erregt bei unvorsichtiger Handhabung heftiges Niesen. Auf Platinblech erwärmt, schmilzt es leicht und gesteht dann beim Erkalten zu einer durchscheinenden gelben Masse. Höher erhitzt, wird es zersetzt, verkohlt und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. In Weingeist, Aether und Chloroform ist es sehr löslich, weniger in Amylalkohol. Von reinem Wasser wird es sehr wenig ($^{1}/_{1000}$) aufgenommen, dagegen in reichlicher Menge beim Zusatz von wenig verdünnter Säure. Diese Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberiodid weiss, durch Iodlösung braun gefällt, durch Aetzammoniak und verdünnte Aetzkalilösung weiss getrübt und gefällt; der Niederschlag wird von einem Uebermaass von Alkali nicht aufgenommen, wohl aber durch Weingeist, Aether und Chloroform; eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali trübt bei vorhandenem Ueberschusse an Säure die saure Veratrinlösung nicht, nach kurzer Zeit tritt aber Trübung ein, noch schneller bei gelindem Erwärmen; Platinchloridlösung fällt die unverdünnte, nicht aber die einigermaassen verdünnte saure Veratrinlösung, wohl aber Goldchloridlösung; der letztere Niederschlag ist gelblichweiss und bäckt nicht zusammen. Concentrirte reine Schwefelsäure zur Veratrinlösung rasch zugegossen, ruft eine kirschrothe Färbung hervor, welche lang dauernd ist, ebenso concentrirte Salzsäure bei nachherigem Erwärmen, nur weniger intensiv (beide Reactionen sind für Veratrin besonders charakteristisch). Concentrirte Schwefelsäure, welche mit $^{1}/_{3}$ Wasser verdünnt ist, färbt Veratrinlösung nicht, auch nicht bei nachherigem Zusatze von wenig chromsaurem Kali. Auf einem Uhrglase oder in einem Kelchglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und mittelst eines Glasstabes gemischt, wird pulveriges Veratrin aufgenommen zu einer Flüssigkeit, deren anfangs hellgelbe Farbe allmälig dunkelgelb, gelbroth, dann kirschroth und nach längerer Zeit tief violett wird. Mit einem Uebermaass von officineller Salzsäure in einem Reagir- Dessen Eigenschaften.

cylinder übergossen, wird pulveriges Veratrin schnell gelöst zu einer Flüssigkeit, welche beim Erwärmen die Farbe einer Lösung von übermangansaurem Kali annimmt. Officinelle Salpetersäure ruft keine auffallende Färbung hervor.

Veratrinsalze.

Die Veratrinsalze sind mehrentheils unkrystallisirbar, deren Lösung trocknet beim Verdunsten zu einer gummiartigen Masse ein, welche in Wasser sehr löslich ist und sehr scharf und brennend schmeckt. Der durch Goldchlorid in der salzsauren Veratrinlösung veranlasste Niederschlag wird von heissem Weingeist gelöst und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in gelben, seideglänzenden, feinen Krystallen aus, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $\overset{+}{Ve}HCl, AuCl^3$ entspricht; die Elementaranalyse ergab für $\overset{+}{Ve}$ die Verhältnisse $C^{64}H^{52}N^2O^{16}$ (Merk) = 592.

In dem Sabadillsamen ist das Veratrin mit einer eigenthümlichen Säure verbunden enthalten, welche von Merk isolirt und Veratrumsäure genannt worden ist. Sie ist in Aether unlöslich, löslich in heissem Weingeist und in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in feinen nadelförmigen Krystallen aus, deren Zusammensetzung dem Verhältniss $HO, C^{18}H^9O^7$ entspricht. In der Wärme schmilzt die Säure und sublimirt.

b. Colchicin.

Colchicin.

Die gemahlenen oder zerstossenen Samen werden mit starkem Weingeist, dem auf 1 Pfd. Samen 1 Drachme in Wasser gelöste Kleesäure zugesetzt ist, in der Siedehitze ausgezogen. Die erkalteten Auszüge werden filtrirt, Wasser zugefügt und der Weingeist davon abdestillirt. Der wässerige Rückstand wird durch 24 Stunden bei Seite gestellt und darauf durch Filtration von dem abgeschiedenen Oel und Harz getrennt. Die Filtrate werden im Wasserbade verdunsten gelassen, der Rückstand wird mit höchst rectificirtem Weingeist aufgenommen und die Flüssigkeit abermals filtrirt. In das Filtrat wird halb soviel gebrannte Magnesia eingerührt, als man ursprünglich krystallisirte Kleesäure verbraucht, darauf der Weingeist abdestillirt oder verdunstet und der Rückstand zu wiederholten Malen mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug wird bis auf Weniges abdestillirt, der Rest in eine Porcellanschaale abgegossen, darin im Wasserbade vollends eingetrocknet und dann zu Pulver zerrieben. Die Ausbeute beträgt vom Pfunde Samen gegen 20 Grane.

Das Colchicin stellt mehrentheils ein amorphes, gelblichweisses, krümeliges Pulver dar, welches sehr leicht harzartig zusammenbäckt; im Zustand absoluter Reinheit ist es jedoch farblos und bildet zarte Krystallnadeln. Auf Platinblech erwärmt, schmilzt es, bläht sich auf, verkohlt bei stärkerem Erhitzen und verbrennt endlich vollständig. In einem Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, bäckt es zusammen und löst sich beim Schütteln mit safrangelber Farbe auf, welche allmälig gelbbraun, aber nicht violett wird (wie beim Veratrin); ebenso verhält es sich gegen officinelle Salpetersäure; concentrirtere Salpetersäure färbt sich damit sogleich dunkelgelbroth, dann vorübergehend violett, olivengrün und gelb. Von Wasser und Weingeist wird es sehr reichlich gelöst, ebenso auch von Chloroform, weniger von Aether. Die wässerige Lösung schmeckt anhaltend bitter, reagirt kaum alkalisch, wird aber durch Gallustinctur, Iodlösung, Kalium-Quecksilberiodidlösung, nicht aber durch Platinchlorid, getrübt und gefällt.

Das Colchicin ist von Aschoff und Hübner analysirt worden. Der Erstere berechnete aus den Ergebnissen seiner Analyse die Formel $NC^{46}H^{30}O^{22}$ = 499, der Letztere $NC^{34}H^{19}O^{10}$ = 317, welche beide Formeln sowohl für das Aequivalent, als auch für die procentische Zusammensetzung von einander sehr abwei-

ende Werthe geben, daher beiden Untersuchungen nicht wohl eine und dieselbe Substanz vorgelegen haben kann.

c. Aconitin.

Aconitin. Man verwendet zur Gewinnung von Aconitin das frisch getrocknete Kraut oder die Knollen von wild wachsendem *Aconitum Napellus* und verfährt dabei ganz wie bei der Darstellung von Veratrin aus dem Sabadillsamen.

Es stellt zerrieben ein weisses, geruchloses Pulver dar; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, entwickelt entzündliche Dämpfe, verkohlt und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. In einem trockenen Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich nicht, und nur bei gelindem Erwärmen tritt eine bräunlichgelbe Färbung ein; beim Uebergiessen mit officineller Salpetersäure wird es ebenfalls nicht gefärbt. In Weingeist und Aether ist es reichlich löslich. Wird 1 Gran (oder 1 Decigrmm.) mit ungefähr 2 Drachmen (12 C.-C.) Wasser in einem Reagircylinder erwärmt, so bäckt es harzartig zusammen und löst sich allmälig auf. Die Auflösung reagirt alkalisch, schmeckt bitter, dann scharf und kratzend, wirkt erweiternd auf die Pupille; beim Hinzugiessen von concentrirter Schwefelsäure färbt sich dieselbe nur unbedeutend, nimmt aber bei nachträglicher künstlicher Erwärmung eine violette Färbung an, welche beim Zusetzen von wenig aufgelöstem chromsauren Kali in Grün übergeht durch Bildung von Chromoxyd.

Von Wasser, wozu ein Minimum Salzsäure zugesetzt worden, wird das Aconitin sehr leicht gelöst, die Lösung wird von einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali nicht gefällt, ebenso auch nicht durch Platinchlorid, wohl aber durch Aetzammoniak weiss, durch Goldchlorid gelblichweiss, durch Rhodankalium käsigweiss, durch Iodlösung kermesbraun, durch Gerbsäurelösung und durch Kalium-Quecksilberiodidlösung weiss.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Aconitins entsprechen den Verhältnissen: $C^{60}H^{47}NO^{14} = \dot{A}c = 533$ (v. Planta).

6. Caffein und Theobromin.

Caffein. § 188. Das Caffein ist zu $^1/_3$ bis 1 % in den Kaffeebohnen, zu $^1/_2$ bis $^3/_4$ % im grünen Thee, zu 4 % im Guarana (den zusammengekneteten Früchten von *Paullinia sorbilis*) und ausserdem in den Blättern von *Ilex paraguayensis*, dem sogenannten Maté der Brasilianer, enthalten, und merkwürdigerweise werden diese von sehr verschiedenen Pflanzenfamilien (Rubiaceen, Camelliaceen, Sapindaceen, Illicineen) abstammenden vegetabilischen Producte in den verschiedensten Ländern zu gleichen diätetischen Zwecken benutzt.

Behufs der Gewinnung des Caffeins werden gewöhnlich die Kaffeebohnen benutzt. Dieselben werden zerstossen oder gemahlen, mit starkem Weingeiste zu wiederholten Malen ausgezogen, der Auszug wird kalt mit trockenem Kalkhydrat geschüttelt, filtrirt und vom Filtrate der Weingeist abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt während des Erkaltens das Caffein heraus. Durch nochmaliges Auflösen und Krystallisiren wird es gereinigt.

Das Caffein bildet lange, biegsame, seidenglänzende, haar- und nadelförmige, farblose Krystalle, schmilzt bei 177° und sublimirt bei 184°. In einem trockenen Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure

Caffein.

übergossen, löst es sich ohne Färbung auf, ebenso auch in officinell
Salpetersäure. In einem Porcellanschälchen mit Chlorwasser übergoss
und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, bleibt ein purpurroth
Rückstand, welcher bei weiterem Erwärmen goldgelb wird, beim Befeuc
ten mit Salmiakgeist aber wieder roth. Von Chloroform wird es reichli
gelöst, weniger von Weingeist, noch weniger von Aether. Mit Wass
übergossen und erwärmt löst es sich in reichlicher Menge auf und k
stallisirt beim Erkalten wieder aus. Die Lösung schmeckt schwach bitt
reagirt nicht alkalisch, wird durch Iodlösung, Kalium-Quecksilberiod
lösung, Platin- und Goldchloridlösung nicht getrübt, wohl aber du
Gallustinctur. Verdünnte Säuren werden durch Caffein nicht neutralis
auch geht es mit Säuren keine constante Verbindungen ein. Wird a
dessen Lösung in Salzsäure mit einer weingeistigen Lösung von Pla
chlorid versetzt, so entsteht ein orangegelber Niederschlag, welcher
Verbindung von chlorwasserstoffsaurem Caffein mit Platinchlorid ist
die Zusammensetzung $\overset{+}{C}fHCl,PtCl^2$ hat.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Caffeins ($\overset{+}{C}f$) selbst entspr
den Verhältnissen $C^{16}H^{10}N^4O^4 = 194$, die Krystalle enthalten ausserdem 2 A
Krystallwasser, welche bei + 100° C. entweichen, deren Aeq. ist also = 212. A
lien gegenüber verhält es sich einer Amidverbindung ähnlich, denn mit e
beschränkten Menge Barytwasser gekocht geht es zunächst unter Theilnahme
2 Aequiv. Wasser in Kohlensäure und stark basisches Caffeidin über, näml
$C^{16}H^{10}N^4O^4 + 2HO = 2CO^2 + C^{14}H^{12}N^4O^2$ (= $\overset{+}{C}fd$), welches durch weit
Einwirkung von Barythydrat Ammoniak, Methylamin, Cyan und dessen wei
Umwandlungsproducte liefert. Unter der Einwirkung oxydirender Mittel (Sa
tersäure, Chlor) liefert Caffein verschiedene interessante Producte (Amalinsä
Cholestrophan), welche zu den Producten, die von der Harnsäure unter ähnlic
Verhältnissen geliefert werden, in sehr naher Beziehung stehen (vgl. § 196
Schlusse). Das Caffein ist bezüglich seines Vorkommens im Thee und Guar
auch Thein und Guaranin genannt worden. In den Kaffeebohnen ist es in
Form von kaffeegerbsaurem Caffein-Kali enthalten (Payen).

Amalinsäure.

Theobromin.

Das in den Cacaobohnen enthaltene Theobromin ist vom Caffein zunäc
durch seine geringe Löslichkeit in Wasser und Weingeist unterschieden, auch
heissem Wasser und Weingeist wird es wenig gelöst, von Aether noch wenig
am meisten wird es noch von ammoniakhaltigem Wasser aufgenommen. Dage
bietet es rücksichtlich seines Verhaltens in der Wärme und gegen Reagentien
Caffein viel Uebereinstimmung, auch ist es von diesem in der Zusammensetz
nur wenig verschieden, denn es enthält auf dieselbe Anzahl von Stickstoff-
Sauerstoffäquivalenten nur je 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff weniger, s
Zusammensetzung und sein Aequivalent ist folglich durch die Formel $C^{14}H^8N$
= 180 ausdrückbar, auch kann es durch Einverleibung von je 2 Aeq. Kohlens
und Wasserstoff in Caffein übergeführt werden. Wird nämlich in eine erwär
Lösung von Theobromin in Salmiakgeist salpetersaures Silberoxyd eingetrag
so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der sich anfangs in dem überschüssi
Salmiakgeist löst, beim Erhitzen aber, indem das Ammoniak fortgeht, als farblo
krystallinisches Pulver niederfällt. Dieser bei 140° getrocknete Niederschlag
die Zusammensetzung $C^{14}H^7AgN^4O^4$, d. h. es ist Theobromin, worin 1 Aequ
Wasserstoff durch 1 Aequiv. Silber substituirt ist, oder worin 1 Aequiv. Wass
elemente durch 1 Aequiv. Silberoxyd vertreten sind. Erhitzt man nun die
Theobrominsilber mit Methyliodür in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100°,
verwandelt es sich in Caffein unter Ausscheidung von Iodsilber, nämlich:

$$C^{14}(H^7Ag)N^4O^4 + C^2H^3I = C^{16}H^{10}N^4O^4 + AgI.$$

Stickstoff und Kohlenstoff.

Cyan und die demselben sich anreihenden Verbindungen.

Bildung von Cyan.

§ 189. Kommt Kalium im Entstehungsmomente mit Kohlenstoff und Stickstoff in Wechselwirkung, so werden diese beiden dadurch disponirt, zu einem Körper sich zu verbinden, welcher dem Kalium gegenüber den Sauerstoff zu vertreten vermag, d. h. als Oxygenoïd sich verhält. Man hat dieses zusammengesetzte Oxygenoïd **Cyan** genannt, weil es, mit Eisen in gewissen Verhältnissen verbunden, einen schönen blauen Körper (das sogenannte Berlinerblau) erzeugt; es entsteht folglich Cyankalium oder Kaliumcyanid. Dieses ist z. B. der Fall, wenn stickstoffhaltige Kohle (bei nicht allzuhoher Temperatur gewonnene Blutkohle, Hornkohle, Lederkohle u. dgl.) mit wasserleerem kohlensauren Kali gemengt geglüht wird. — In dem Glührückstande ist Cyankalium enthalten. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird letzteres gleichzeitig mit den übrigen aus den Materialien abstammenden, in Wasser löslichen Einmengungen aufgelöst. Diese Lösung nannte man früher **Blutlauge** (*Lixivium Sanguinis*), weil man sich vorzugsweis der Blutkohle zu deren Bereitung bediente. Die in eisernen Kesseln eingedampfte Blutlauge liefert durch Abkühlen ein krystallisirtes Salz, das sogenannte **Blutlaugensalz**, von dem man in früherer Zeit annahm, dass es in der Blutlauge bereits fertig gebildet enthalten sei, daher auch der Name. Spätere Untersuchungen ergaben jedoch, dass es in Folge einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem in der Blutlauge enthaltenen Cyankalium und dem Material der eisernen Kessel entstehe, daher auch diese bei solchem Verfahren sehr rasch zerstört werden. Man erkannte, dass das Blutlaugensalz eine Verbindung von Cyankalium mit Cyaneisen, daher auch dessen späterer Name Cyaneisenkalium oder Kaliumeisencyanür. Nachdem in neuerer Zeit vielfach die Bildung von Cyankalium auf Kosten atmosphärischen Stickstoffs beobachtet worden, z. B. beim Hohofenprocesse, ist es auch gelungen, dasselbe durch Weissglühen von mit kohlensaurem Kali getränkter vegetabilischer Kohle in einem Strome entsauerstoffter atmosphärischer Luft oder von Ammoniakgas in grossem Maassstabe zu erzeugen und nachträglich auf nassem Wege durch Digestion mit fein gemahlenen eisenoxydulhaltigen Mineralien (Magneteisenstein, Spatheisenstein) in Cyaneisenkalium zu verwandeln. Durch Behandlung dieses letztern mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd kann dessen Cyan auf Quecksilber übertragen und Cyanquecksilber gewonnen werden, aus welchem das Cyan auf ähnliche Weise sich trennen lässt, wie der Sauerstoff vom Quecksilberoxyd.

Was man unter Blutlauge versteht.

Das Cyan ist isolirbar.

Aeltere Namen des Cyans und dessen Zusammensetzung.

Das Cyan hat seinen Namen daher, dass es, wie oben erwähnt, ein Bestandtheil des sogenannten Berlinerblau's oder Preussischblau's bildet, das im Wesentlichen aus Cyan und Eisen besteht und dessen zufälliges Entstehen die Entdeckung des Cyans veranlasste. Früher wurde es *Principium tingens Coerulei Berolinensis* (Scheele), dann *Cyanogenium* (Gay-Lussac), also **blauerzeugender Stoff**, **Blaustoff** genannt. Das Cyan ist unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas von widerlichem, stechendem Geruche, unathembar, leicht durch Druck und Kälte (4—5 Atmosphären bei — 18° C.) verdichtbar, in sehr niederer Temperatur (— 40°) sogar krystallisirbar,

lässt sich entzünden und verbrennt mit purpurfarbener Flamme z lensäure unter Ausscheidung von Stickgas. Letzteres beträgt dem nach soviel als das verwandte Cyangas. Nun wiegt ein Volum C (das Gewicht eines Volums atmosphärischer Luft = 100 gesetzt) 1 Volum Stickgas 97,1, folglich sind im Cyan auf 97,1 Stickst Kohlenstoff enthalten. — 1 Volum Wasser absorbirt $4^1/$. Volume, 5 Volume, Weingeist 25 Volume Cyangas. Die Lösungen, besonde die wässerige, zersetzen sich jedoch sehr bald, werden braun und en mannigfaltige unter Theilnahme von Wasserelementen entstanden Producte. Säuren wirken der Zersetzung entgegen, und hat m wässerigen Lösung nur eine sehr geringe Menge Weinaldehyd zu so tritt keine Bräunung ein und das Cyan geht einfach unter Au von 2 Aeq. Wasserelementen in Oxamid über.

Chemisches Verhalten des Cyans.

Das Cyan ist wie Chlor, Brom, Iod sowohl säurebildend, al säurungsfähig. Sein Aequivalent ist 26 = C^2N oder Cy und s 2 Volume desselben in Gasform ein, ähnlich wie bei Chlor, Bro Iod. Die sogenannte Blausäure ist Wasserstoff durch Cyan gesäuer Wasserstoffcyanid = HCy; die Cyansäure ist Cyan durch Sauerst säuert, also Sauerstoffcyansäure = CyO. Mit Metallen vereinigt si Cyan theils unmittelbar (Kalium, Natrium), theils mittelbar, so z. B Zusammenbringen von Cyanwasserstoff mit in Wasser oder Weinge lösten (Kaliumoxyd), oder in Wasser suspendirten (Quecksilberoxyd in Salpetersäure (Silberoxyd), oder in verdünnter Essigsäure (Zin gelösten Oxyden, oder endlich durch Wechselzersetzung von lö Cyanmetallen und anderen Metallsalzen, zu Cyanmetallen (C früher irrthümlich auch blausaure Salze (*Sales hydrocyanici s. bo* genannt.

Cyanalkalimetalle.

Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich und werden dad nach der Quantität des Wassers mehr oder weniger vollständig zersetzt in hydrate und Cyanwasserstoff, daher auch ihre grosse Giftigkeit. Von den S metallen verbinden sich einige in mehreren Verhältnissen mit Cyan, so Die cyanärmste Verbindung wird in solchem Falle Cyanür (z. B. Eisen *Cyanetum ferrosum*), die cyanreichere Cyanid (z. B. Eisencyanid, *Cyanetum f* genannt.

Cyanschwermetalle.

Die Cyanschwermetalle sind mit Ausnahme des Cyanquecksilb Wasser unlöslich. Manche werden durch verdünnte Säuren leicht zersetz Erzeugung von Cyanwasserstoff (z. B. Cyanzink), andere nur sehr sc (Cyaneisen, Cyannickel); die ersteren wirken daher giftig, die letztern ni Die Cyanmetalle sind ausgezeichnet durch die Neigung, sich unter einan Doppelcyanmetallen zu vereinigen, von denen diejenigen, welche aus einem schwermetalle und einem Cyanalkalimetalle bestehen, mehrentheils in leicht und ohne Zersetzung löslich sind. Chlorwasserstoffsäure damit erhitz anlasst jedoch in den allermeisten Fällen die Entwickelung von Cyanwass säure, welche leicht durch den Geruch und an den dieser Säure eigenthün Reactionen erkannt werden kann. Das wichtigste unter diesen Doppelcya len ist das mehrerwähnte Blutlaugensalz, insofern es wesentlich als Materia zur Gewinnung der meisten übrigen Cyanverbindungen. Es ist Cyankali Eisencyanür mit Krystallwasser, entsprechend den Verhältnissen 2KCy + 3HO (vgl. u. Abschn. Kalium).

Von den in Wasser löslichen Verbindungen von Cyanalkalimetallen mit schwermetallen sind manche durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelamm zersetzbar unter Ausfällung des Schwermetalls als Schwefelverbindung (alkalischen Doppelcyanüre des Silbers, Quecksilbers, Cadmiums), andere d werden nicht zersetzt (so die Doppelcyanüre des Mangans, Kobalts, N Eisens, Goldes, Platins, Kupfers). — Die Doppelcyanmetalle aus zwei S

…talleu bestehend, sind in Wasser unlöslich, werden aber durch Digestion …laugе zersetzt unter Bildung eines löslichen alkalischen Doppelcyanürs …scheidung des einen Schwermetalls als Oxyd. — In der Hitze, bei Aus… der Luft, verhalten sich die Cyanmetalle sehr verschieden, je nach der … Metalles. Die Cyanalkalimetalle werden nicht zersetzt, bei Luftzutritt … sie Sauerstoff auf und gehen in Cyansäure-Salze über; bei Gegenwart …uchtigkeit entstehen kohlensaure Salze und Ammoniak. Viele Cyanschwer… liefern reguliniisches Metall, Kohle und Stickgas (z. B. Cyankupfer), andere …reguliniisches Metall, Cyangas und Paracyan (z. B. Cyanquecksilber), noch … liefern Cyangas, Metall und Paracyanmetall (z. B. Cyansilber). Das …cyan ist eine starre polymere Modification des Cyans, welche durch stärke…itzen in gasförmiges Cyan übergeht, und sich daher zu letzterem so ver…hält wie rother Phosphor zu weissem. Paracyan.

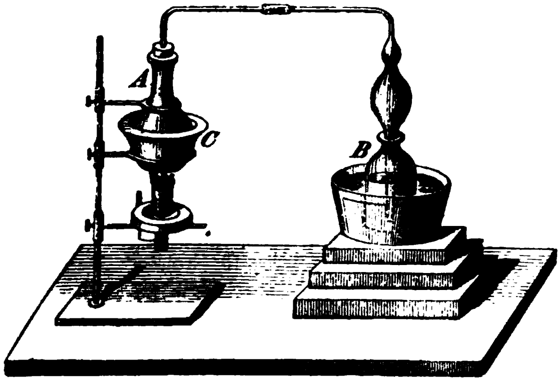
Cyanwasserstoff.

H, C^2N oder HCy = 27.

(Cyanidum hydricum s. Acidum cyanhydricum.)

§ 190. Der Cyanwasserstoff ist bei einer + 26° C. überstei…n Temperatur ein farbloses entzündliches Gas von höchst betäuben… Geruch und lebenvernichtender Wirkung; unterhalb der angegebenen …ratur und bei vollkommener Entwässerung stellt derselbe eine farb… Flüssigkeit dar von 0,696 spec. Gew., welche bei — 15° C. zu … weissen faserigen Masse erstarrt. Das Cyanwasserstoffgas ist in …r und Weingeist in reichlicher Menge zu einer farblosen Flüssigkeit …, welche Geruch und Giftigkeit des Gases besitzt. Aus einer nicht …rdünnten wässerigen Blausäure scheidet Chlorcalcium wasserleere …säure ab in Form einer aufschwimmenden äusserst beweglichen Flüs…schicht, doch behält die Salzlösung noch Blausäure zurück. Was …wöhnlich Blausäure *(Acidum borussicum s. hydrocyanicum s. hydro…)* nennt, ist eine solche Auflösung dieses Körpers in Wasser oder …geist von bestimmtem, gesetzlich vorgeschriebenem Gehalte, und wird …, indem man das durch Zersetzung von Blutlaugensalz mittelst ver…ter Schwefelsäure erzeugte Gas durch Wasser oder Weingeist ver…ken lässt. Man verfährt zu diesem Zwecke am besten folgender…maassen: Cyanwasserstoff.

Fig. 113.



Bereitung der offic. Blausäure.

Man giesst in den Kolben *A* (Fig. 113) eine erkaltete Mischung aus 5 Ge…wichtstheilen reiner concentrirter Schwefelsäure und doppelt so viel Wasser,

schüttet dann 8 Theile fein zerriebenes Blutlaugensalz hinzu, schüttelt w
Bereitung der offic. Blausäure. verschliesst die Mündung des Kolbens mit einem durchbohrten Kautschuck
worin ein im rechten Winkel gebogenes Rohr angebracht ist, das mittel
Stückes Kautschuckrohres mit einem zweiten ähnlichen Rohre verbunden ist,
senkrechter, bauchförmig erweiterter Theil in das Gefäss *B*, worin 4—(
destillirtes Wasser enthalten sind, einige Linien unter der Oberfläche des
ausmündet. Das Gefäss selbst wird in eine Schaale mit kaltem Wasser
dessen Fugen aber unverschlossen gelassen. Der Kolben *A* steht in der
nen Schaale *C*, welche mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von
Chlorcalcium gefüllt ist. Man erhitzt letztere zum Sieden und erhält si
unter zuweiligem Nachgiessen von heissem Wasser so lange, als noch
wickelt wird, worauf man das Ganze erkalten lässt. Man kann die E
auch unmittelbar über der Weingeistflamme mit untergelegtem Drahtne
führen. Ein Uebersteigen kann, wie leicht ersichtlich, nicht stattfinde
zieht endlich das eine rechtwinkelige Rohr aus dem verbindenden Kautschu
heraus, worauf sogleich die in den bauchförmigen Theil aufgestiegene Fl
herabsinkt, prüft die Flüssigkeit quantitativ auf ihren Blausäuregehalt u
Aetiologie des Vorgangs. dünnt sie mit der erforderlichen Wassermenge. — Der Vorgang bei dies
ration ist folgender:

$$\overbrace{3(2KCy, FeCy + 3HO)}^{634,2} + \overbrace{8HOSO^3}^{392} + \overbrace{Aq}^{800} =$$

$$2KCy, 3FeCy + 4(KOHO2SO^3) + Aq + \overbrace{4HCy}^{108}.$$

d. h. es werden von Cyankalium des Blutlaugensalzes $^2/_3$ in zweifach-s
saures Kali und Cyanwasserstoff verwandelt, während das Uebrige mit d
zen Eisencyanür zu einem unlöslichen, durch verdünnte Schwefelsäure nic
zerlegbaren Körper verbunden bleibt. Dieser Körper ist 2KCy3FeCy;
mit der Luft in Berührung allmälig blau, indem derselbe unter Aufnal
Sauerstoff in Kalium-Eisencyanür, Eisencyanürcyanid und Eisenoxydhydr
geht, nämlich

$$3(2KCy3FeCy) + 1^1/_2O = 3(2KCy, FeCy) + 3FeCy, Fe^2Cy^3 + {}^1/_2F$$

Sobald die Operation vollendet ist, wird das Präparat bezüglich seines
an Cyanwasserstoff mittelst Höllensteinlösung oder mittelst Iodlösung qu
geprüft und nun je nach dem Befunde mit der angemessenen Menge de
Wassers oder Weingeistes verdünnt.

Quantitative Prüfung der Blausäure.

Fig. 114.



1. Die quantitative Prüfung mittelst Höllensteinlösu
auf eine dreifache Weise ausgeführt werden:

a. Man wägt in einem Kölbchen (Fig. 114), worin sic
etwas Wasser befindet, eine beliebige Menge (1—3 Gr
der fraglichen wässerigen Blausäure ab und fügt d
einer beliebigen Höllensteinlösung unter Umschütteln
hinzu, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden
weiterer Zusatz des Reagens keine Trübung mehr veranlasst. Man sam
Niederschlag (Cyansilber) in einem doppelten Filter von je gleichem G
süsst mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nic
röthet, lässt dann bei der Temperatur des kochenden Wassers trocken
und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Die Gewichts
des inneren Filters entspricht dem Gewichte des aus der in Anwendung
menen Blausäuremenge gewonnenen Cyansilbers, welches durch 5 getheilt
sprechende Menge reiner Blausäure kennen lehrt.

$$\overbrace{AgCy}^{\text{Cyansilber.}} = 134 = \overbrace{HCy}^{\text{Blausäure.}} = 27, \text{ folglich}$$

$$\frac{134}{27} = 5, \text{ demnach } \frac{xAgCy}{5} = xHCy.$$

Fig. 115.



Quantitative Prüfung der Blausäure

b. **Man verfährt** so wie im Vorhergehenden, benutzt aber eine Höllensteinlösung von genau bekanntem Gehalt an geschmolzenem reinen Höllenstein (am besten eine solche Lösung, welche in 100 Gewichtstheilen 6,3 Gewichtstheile, oder in 100 C.-C. 6,3 Grmm. Höllenstein enthält), von welcher man zu der mit Wasser verdünnten Blausäure so lange unter jedesmaligem starken Schütteln zufügt, als noch Trübung eintritt, aber nicht mehr, und bestimmt dann wieviel hierzu entweder dem Gewichte oder dem Volum (mittelst einer in $^1/_{10}$ C.-C. getheilten Bürette Fig. 115) nach verbraucht worden. Die verbrauchte Menge Höllenstein mit 6,3 getheilt, giebt als Quotienten die entsprechende Blausäure.

$$\underbrace{AgO\,NO^5}_{\text{Höllenstein.}} = 170 = \underbrace{HCy}_{\text{Blausäure.}} = 27, \text{ folglich}$$

$$\frac{170}{27} = 6{,}3, \text{ demnach } \frac{x AgO\,NO^5}{6{,}3} = xHCy.$$

nach Liebig

c. **Man wägt** in einem Kölbchen, worin bereits etwas reines Wasser enthalten ist, eine beliebige Menge (1—3 Grmm.) von der fraglichen Blausäure ab, fügt zunächst einige Tropfen Aetzkalilösung, und darauf von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge der titrirten Höllensteinlösung hinzu, bis die beim jedesmaligen Zusatze entstehende Trübung beim Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet. Die verbrauchte Menge Höllenstein durch 3,15 getheilt giebt die entsprechende Menge reiner Blausäure zu erkennen.

$$\underbrace{2(H, Cy)}_{\text{Blausäure.}} = 54 + 2KO + \underbrace{AgO\,NO^5}_{\text{Höllenstein.}} = 170 = 2HO + KO\,NO^5 + KCy, AgCy$$

$$\text{folglich } \frac{170}{54} = 3{,}15, \text{ demnach } \frac{x AgO\,NO^5}{3{,}15} = xHCy.$$

Jeder weitere Ueberschuss an Silberlösung ruft eine weitere Bildung und Abscheidung von Cyansilber hervor, welches wegen unzureichender Menge an Cyankalium nicht mehr gelöst bleiben kann.

mittelst Iods.

2. **Zur quantitativen Feststellung** des Blausäuregehalts einer wässerigen Blausäure mittelst Iods dient eine mittelst Iodkalium bereitete wässerige Iodlösung von genau bekanntem Gehalt an freiem Iod, welche man folgendermaassen darstellt: Man giebt in ein passendes Gefäss 100 Gewichtstheile (100 Decigrmm.) Iodkalium, dann 94 Gewichtstheile (94 Decigrmm.) trockenes reines Iod, fügt etwas Wasser hinzu, schüttelt, bis alles Iod zu einer braunen Flüssigkeit gelöst ist, und setzt dann noch so viel Wasser zu, als erforderlich, um das Gewicht (oder Volum) des Ganzen auf 10,000 Gewichtstheile (oder 1000 C.-C.) zu bringen. Diese Flüssigkeit wird durch Blausäure entfärbt, und zwar erfordern 100 Gewichtstheile (oder 100 C.-C.) derselben zur völligen Entfärbung genau 1 Gewichtstheil (1 Decigrmm.) reine wasserleere Blausäure, was darauf beruht, dass 2 Aequivalente Iod = 254 durch 1 Aequivalent Cyanwasserstoff = 27 in 1 Aequivalent Iodwasserstoff und 1 Aeq. Iodcyan übergeführt werden, also $\frac{254}{27} = 9{,}4$, folglich $\frac{xI}{9{,}4} = xHCy$.

Die **Prüfung selbst** wird folgendermaassen ausgeführt: man wägt in einem passenden Gefässe, worin bereits etwas von einer kalt bereiteten wässerigen Lösung von 2fach kohlensaurem Natron sich befindet, eine beliebige Menge (2—3 Decigrmm.) von der fraglichen Blausäure ab und fügt dann von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge der Iodlösung hinzu, bis eine beim Schütteln nicht mehr verschwindende gelbliche Färbung eintritt, und bestimmt nun, wie viel davon verbraucht worden. Die verbrauchten Gewichts- oder Volumtheile (letztere in C.-C. ausgedrückt) mit 100 dividirt giebt als Quotienten die entsprechenden Gewichtstheile (in letzterem Falle in Decigrammen ausgedrückt) wasserleerer Blausäure.

Erkennung der Blausäure. Die officinelle Blausäure ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem verletzenden Geruche, deren Gehalt an Blausäure qualitativ (wenn sie nämlich nicht selbst bereitet worden) durch verschiedene eigenthümliche Reactionen erkannt werden kann, nämlich:

a. durch Berlinerblaubildung: man verdünnt etwas mit Wasser, setzt einige Tropfen Kalilauge hinzu, schüttelt, versetzt mit etwas officineller (eisenchloridhaltiger) Eisenchlorürflüssigkeit, schüttelt abermals um und vermischt mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction. Die Mischung erscheint nun durch suspendirtes Berlinerblau mehr oder weniger dunkelblau gefärbt. — Dieser Erfolg beruht darauf, dass a) beim Zusammenbringen von eisenchloridhaltiger Eisenchlorürlösung mit Kali gleichzeitig Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat entstehen und gefällt werden, b) dass beim Aufeinanderwirken von Cyanwasserstoff, Kali, Eisenoxyd und Eisenoxydul die Bildung von Kaliumeisencyanür veranlasst wird, endlich c) dass beim Zumischen von Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuss das überschüssige Eisenoxydoxydulhydrat gelöst wird und nun die gewöhnliche Reaction zwischen Kaliumeisencyanür und Eisenchlorürchloridlösung zum Vorscheine kommt;

b. durch Eisenrhodanidbildung: man giesst in ein kleines flaches Porcellanschälchen oder in den umgewendeten Deckel eines kleinen Porcellantiegels etwas von der fraglichen Blausäure, fügt dann einige Tropfen gelbes Schwefelammonium hinzu, setzt das Schälchen oder den Deckel auf ein anderes Gefäss, worin Wasser siedet, lässt bei dieser Temperatur eintrocknen, nimmt dann den Rückstand mit etwas Wasser auf und fügt einen Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu — die Mischung färbt sich blutroth. — Dieser Erfolg wird dadurch bedingt, dass beim Aufeinanderwirken von Cyanwasserstoff und Schwefelammonium Ammoniumrhodanür entsteht ($H, C^2N + AmS^2 = HS + AmC^2NS^2$), welches bei der Temperatur des kochenden Wassers sich nicht verflüchtigt, was aber mit dem überschüssigen Schwefelammonium der Fall ist, beim Zusammenbringen mit Eisenchlorid aber zu Chlorammonium und Eisenrhodanid sich umsetzt, dessen Lösung durch eine blutrothe Farbe charakterisirt ist;

c. durch Iodcyanbildung: man verdünnt etwas von der fraglichen Flüssigkeit mit Wasser, fügt zunächst etwas Salpetersäure, sodann salpetersaure Silberoxydlösung hinzu, schüttelt, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst vollständig aus, trocknet, vermischt endlich zunächst mit etwas Quarz- oder Glaspulver, hierauf mit dem Gewichte nach etwa gleichviel trockenen Iods, füllt das Gemisch in ein Kölbchen und erhitzt über der Weingeistlampe — es entsteht Iodcyan, welches sich oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt von langen weissen zarten Nadeln condensirt. Durch diese Bildung von Iodcyan unterscheidet sich Cyansilber von dem sehr ähnlichen Chlor- und Bromsilber;

d. durch Quecksilberreduction: man versetzt etwas von der fraglichen Flüssigkeit mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung — unter Bildung von Quecksilbercyanid scheidet sich regulinisches Quecksilber in Gestalt eines schweren grauen Pulvers ab (vgl. S. 393).

Prüfung der offic. Blausäure. Die Güte der officinellen Blausäure wird wesentlich durch den gesetzmässigen Gehalt an wasserleerer Blausäure bedingt, was nach einer der im Vorhergehenden beschriebenen Methoden ermittelt wird. Hierbei ist aber nicht ausser Acht zu lassen, dass die Bestimmung aus dem erzeugten Cyansilber oder aus der zu Ausfällung verbrauchten Menge des salpetersauren Silberoxyds nur in dem Fall zulässig ist, wo Chlorwasserstoff oder Chlormetalle nicht gleichzeitig vorhanden sind. In solchen Fällen ist nur die von Liebig'sche Methode (vgl. S. 391) anwendbar. Dass übrigens die Blausäure überhaupt keine Salzsäure enthält, ergiebt sich wenn man etwas davon mit reinem Salmiakgeist oder mit etwas von einer Lösung von reinem Borax versetzt, die Mischung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand in Wasser löst, etwas reine Salpetersäure zufügt und nun mit Silberlösung prüft — bei Anwesenheit von Salzsäure ist im ersten Falle Chlorammonium, im zweiten Chlornatrium zurückgeblieben, und es entsteht bei der Prüfung ein käsigweisser Niederschlag von Chlorsilber; gegenfalls findet keine Reaction statt, weil alle Blausäure während der Verdunstung entwichen. Im Al

…en lässt sich die Anwesenheit einer fremden Säure überhaupt auch mittelst Auflösung des Geoghegan'schen Salzes (KCy, HgI) ermitteln, aus welcher Säure, mit Ausnahme der Blausäure, rothes Iodquecksilber ausfällt. Doch …ie fragliche Blausäure keinen Weingeist enthalten, weil dieser das Iodquecksilber in Auflösung zurückhalten würde. Bei übrigens richtigem Blausäuregehalt …e Spur einer fremden Säure für die medicinische Anwendung der Blausäure Nachtheil und schützt vielmehr dieselbe vor dem Verderben, welches so … eintritt, wenn die Blausäure auch nur eine kleine Spur Ammoniak enthält, …em zur Absorption des Blausäuregases angewandten Wasser herrührend, da… man auch, um solchem Verderben zuvorzukommen, der fertigen officinellen … auf die Unze etwa 1 Tropfen Phosphorsäure zusetzen kann. Das beginn…de Verderben giebt sich durch den Eintritt einer bräunlichen Färbung zu er…ren, welcher bald eine Verdickung und Absatz einer braunen festen Substanz (…ulminsäure) folgt. Destillirt man Blausäure, welche sich zu bräunen beginnt, … sich, so bräunt sich das farblose Destillat wieder schnell; destillirt man sie … über Phosphorsäure, welche das Ammoniak zurückhält, so tritt eine aber…ge Zersetzung nicht ein. Doch ist nun eine abermalige quantitative Fest…llung nothwendig.

Mässig starke Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandeln den Cyan- **Cyanwasserstoff und Mineralsäuren,**
…serstoff unter Mitwirkung von Wasser allmälig in Ameisensäure und Ammonium…yd, welches im ersten Falle mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammonium…yd ($= C^2N, H + 4HO + SO^3 + Aq. = C^2HO^3 + NH^4O, SO^3 + Aq.$), im …iten Falle mit der Chlorwasserstoffsäure zu Chlorammonium sich umsetzt ($C^2N, H + 3HO + HCl + Aq = C^2HO^3 + NH^4Cl + Aq$). Ist die Schwefel…re sehr concentrirt, so entsteht Kohlenoxydgas, das Zersetzungsproduct der …eisensäure durch concentrirte Schwefelsäure $= C^2HO^3 + xHOSO^3 = 2CO + …OSO^3 + HO$ (vgl. S. 292).

Dieselbe Zersetzung in Ameisensäure und Ammoniumoxyd erleidet die Blau- **und Alkalien.**
…re beim Erwärmen mit einem Ueberschusse eines fixen Alkali's. Es entsteht … ameisensaures Salz und Ammoniumoxyd, welches als Ammoniak entweicht. …gekehrt zerfällt ameisensaures Ammoniumoxyd bei raschem Erhitzen in einer …orte in Blausäure und Wasser (vgl. S. 341), nämlich:

$$NH^4O, C^2HO^3 = C^2NH + 4HO.$$

Viele basische Metalloxyde werden beim Zusammenbringen mit Blausäure in **Cyanwasserstoff und Schwermetalloxyde.**
…asser und Cyanmetalle verwandelt, so Silberoxyd und Quecksilberoxyd, gleich…iel ob sie frei oder mit einer Säure verbunden der Einwirkung der Blausäure …gesetzt werden. Das Cyansilber fällt nieder, das Cyanquecksilber bleibt ge…st und es findet nun beim Zusatz eines Alkali's keine Fällung von Quecksilber…xyd mehr statt. Bringt man anstatt Quecksilberoxydlösung Quecksilberoxydul…ung mit Blausäure zusammen, so entsteht dieselbe Cyanquecksilberverbindung (HgCy), aber gleichzeitig wird regulinisches Quecksilber in Gestalt eines grauen Pulvers abgeschieden (nämlich: $Hg^2O NO^5 + HCy = HgCy + Hg + HO NO^5$), denn …ecksilbercyanür existirt nicht. Zinkoxyd, Kobalt-, Nickel- und Bleioxyd wer…en aus ihrer Auflösung in Essigsäure durch Cyanwasserstoff als Cyanmetalle …edergeschlagen, nicht aber, wenn sie mit einer starken Säure verbunden sind. …ausäure, mit einem Alkali (Kali, Natron, Kalk, Magnesia) und Eisenoxydulhy…rat oder einem Eisenoxydulsalz zusammengebracht, veranlasst sogleich die Bildung …on alkalischem Eisencyanür (Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumeisen…yanür). Hierauf beruht die Wirksamkeit eines in Wasser suspendirten Gemisches …s Eisenoxydulhydrat und gebrannter Magnesia als Gegenmittel beim Genuss von **Gegengift der Blausäure.**
…ausäure oder in Wasser gelöstem Cyankalium, wofern es nämlich augenblicklich …ch dem Genusse dieser Gifte gereicht werden kann.

Amygdalin und blausäurehaltige destillirte Wässer.

§ 191. Bittere Mandeln mit Wasser zu einem dünnen Brei zerstossen …d dann der Destillation unterworfen, liefern ein blausäurehaltiges Destil…t, welches unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amararum concentrata*

officinell ist. Die Blausäure findet sich jedoch nicht fertig gebildet bittern Mandeln vor, sondern sie ist ein Product der Entmischung anderweitigen Bestandtheils der bittern Mandeln, welcher Amygdali auch Mandelbitterstoff genannt wird, weil er der Träger des b Geschmacks der bittern Mandeln ist.

Darstellung des Amygdalins.

Um das Amygdalin darzustellen, werden 6 Pfund bittere Mandeln zer dann durch Auspressen unter Anwendung gelinder Wärme von dem grössten des darin enthaltenen fetten Oels befreit, darauf abermals zerstossen und S. 64 beschriebenen Apparate mit 12 Pfund Weingeist von 90—95 % hei gezogen. Der weingeistige Auszug wird nach dem Erkalten durch ein l Tuch durchgeseiht und mit dem Rückstande dieselbe Operation noch z wiederholt. Zuletzt wird der Rückstand ausgepresst. Die vereinigten Auszüge werden von Neuem erwärmt, erkalten gelassen, darauf filtrirt, d trat bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt, der Rückstand noch warm in eine geräumige, etwas erwärmte Flasche gegossen und nach dem Erkalten ein gleiches Aether hinzugefügt, wodurch das in ätherhaltigem Weingeist unlösliche Amy ausgefällt wird. Nach 24 Stunden wird die ätherhaltige Flüssigkeit mittels Seihetuches von dem Amygdalin getrennt und letzteres dann durch Ausp zwischen Druckpapier von dem anhängenden fetten Oele möglichst befrei ätherische Flüssigkeit wird, nachdem sie mit etwas Wasser versetzt worden fractionirten Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, wodurch sowo Aether, als auch der grösste Theil des Weingeistes wieder gewonnen w kann, letzterer allerdings in etwas wasserreicherem Zustande als zuvor. U Amygdalin vollständig vom fetten Oele zu befreien, wird es in einer Flasc Aether, wozu man den wieder gewonnenen anwenden kann, geschüttelt, und so lange mit Aether gewaschen, als ein Tropfen, auf einer Wasse verdampft, noch eine sichtbare Oelhaut zurücklässt. Darauf wird es in h Weingeist gelöst, die Lösung heiss filtrirt und erkalten gelassen, während es dann in blendend weissen perlmutterglänzenden Schuppen herauskrysta Gute bittere Mandeln liefern bis gegen 3 % Amygdalin.

Dessen Eigenschaften.

Das reine Amygdalin schmilzt beim Erwärmen auf Platinblec einer anfangs farblosen und dann sich bräunenden Flüssigkeit, entw weisse Dämpfe von bittermandelähnlichem Geruche, welche leicht fangen, und hinterlässt endlich eine leicht verbrennliche Kohle. in Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, reichlich löslich in he Weingeist. Von kaltem Wasser bedarf es 15 Theile zur Lösung. Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt schwach bitter, reagirt ne und übt auf Auflösungen von Metallsalzen keine Reaction aus. Von centrirter Schwefelsäure wird Amygdalin mit purpurrother Farbe g mit verdünnter Schwefelsäure und etwas gepulvertem Braunstein erw giebt es ätherisches Mandelöl aus, welches sofort durch den Geruc kannt wird. Dasselbe findet statt, wenn es in einer Emulsion von s Mandeln gelöst wird. Es enthält in 100 Theilen 3,069 Stickstoff, 5 Wasserstoff, 52,976 Kohlenstoff und 38,135 Sauerstoff, welche Verhält der empirischen Formel $NC^{40}H^{27}O^{22}$ entsprechen. Beim Auskrystalli aus der wässerigen Lösung nimmt es $10\frac{1}{2}$ % oder 6 Aequivalente stallwasser auf. In Wasser gelöst und mit gewissen Gährungserre besonders der sowohl in den bittern, als auch in den süssen Man enthaltenen eiweissartigen Substanz, Emulsin oder auch Synaptas nannt, in Berührung, zerfällt Amygdalin allmälig in

1	Aequiv.	Blausäure	=	NC^2H	= 27
1	„	Bittermandelöl	=	$C^{14}H^6O^2$	= 106
2	„	Zucker	=	$C^{24}H^{20}O^{20}$	= 324
				$NC^{40}H^{27}O^{22}$	= 457.

Zucker geht im Ausscheidungsmomente durch Aufnahme von Wasser ilycose über. Durch dieses Verhalten des Amygdalins wird eben die enthümlichkeit des Bittermandelwassers bedingt, welches mit Zundlegung der von Pettenkofer aus seinen höchst interessanten Verien (Buchner's n. Repert. der Pharm. B. X. S. 337 u. ff.) gewonne- Erfahrungen am rationellsten folgendermaassen bereitet wird:

Bereitung des Bittermandelwassers nach Pettenkofer.

Eine beliebige Menge bittere Mandeln werden nach Entfernung allen Staubes noch vorhandener Holzschaale gröblich zerstossen, das Pulver wird in einem ernen Kessel unter beständigem Umrühren im Dampfbade bei einer 50° C. t übersteigenden Temperatur vorsichtig erwärmt und hierauf in einer erwärm- Presse möglichst stark ausgepresst, wodurch der grösste Theil des fetten Oels Nebenproduct gewonnen wird. Letzteres ist mit dem fetten Oele der süssen deln vollkommen identisch. Der erhaltene Presskuchen wird von Neuem zersen, der 12. Th. davon bei Seite genommen, das übrige aber nach und nach in in n kupfernen Kessel über freiem Feuer bis zum Sieden erhitztes Wasser, ohne das en zu unterbrechen, unter fortdauerndem Umrühren eingetragen und nachlich das Kochen noch eine kurze Weile unterhalten. Man giesst hierauf in einen nen Beutel, lässt abfliessen, presst aus, rührt den Pressrückstand nochmals Wasser an und presst abermals aus. Sollte die zuletzt gewonnene Flüssigkeit einen merklichen bittern Geschmack besitzen, so kann diese letztere Open noch einmal wiederholt werden. Mit der von der letzteren Pressung ernen Flüssigkeit wird der bei Seite genommene 12. Theil des Presskuchens zu r Emulsion angestossen, diese der übrigen erkalteten gesammten Flüssigkeit efügt, das Ganze in einem wohlbedeckten Gefässe durch 8—12 Stunden hinellt und nach Verlauf dieser Zeit der Destillation aus der Destillirblase unterfen, bis das Gewicht des Destillats dem der in Anwendung genommenen Man- gleichkommt. Ein Uebersteigen oder Anbrennen des Destillirguts ist nach em Verfahren nicht zu befürchten. — Geschieht übrigens die Destillation nicht ittelbar über freiem Feuer, sondern mittelst eingeleiteter gespannter Wasserpfe, so kann das Durchseihen und Auspressen der Mandelabkochung umgan- werden. Nach dem Erkalten der letzteren wird derselben die Emulsion zuigt und nach 8—12stündiger Digestion die Destillation eingeleitet.

Das vorstehende Verfahren beruht darauf, dass nach der Erfahrung von tenkofer das in einem Theil Mandelpulver enthaltene Emulsin vollkommen reicht, die Umwandelung von allem in 12 Theilen Mandelpulver enthaltenen ygdalin zu bewirken, und dass letzteres durch Auskochen viel vollständiger der Zellensubstanz ausgezogen wird, als durch blosse kalte Digestion. Indem r durch das siedende Wasser alles überflüssige Emulsin coagulirt wird, wird h anderseits die Trennung der wässerigen Amygdalinlösung von dem Mandeleiss, der Zellen- und Hülsensubstanz, und in Folge dessen auch die Destillation r erleichtert, so dass diece bei einiger Vorsicht auch ohne solche vorgängige Treng ausgeführt werden kann, ohne dass Uebersteigen und Anbrennen eintritt, irend bei nicht ausgekochtem Mandelbreie letztere Uebelstände sich bekanntlich r schwierig vermeiden lassen.

Manche Pharmakopöen schreiben einen Zusatz von Weingeist vor (z. B. die eussische), andere nicht (z. B. die Oesterreichische). In letzterem Falle bleibt ner mehr oder weniger ätherisches Oel ungelöst, welches nachträglich vom sser getrennt werden soll, so dass letzteres nun in der That eine gesättigte sung des blausäurehaltigen ätherischen Oels in Wasser darstellt, weil die Mann nur sehr selten von so schlechter Beschaffenheit sein werden, dass nicht bei htigem Verfahren das producirte Oel mehr betrage, als das Wasser aufzulösen rmag. Anders verhält es sich, wenn Weingeist, welcher die Löslichkeit des ls erheblich vermehrt, zugesetzt wird. In solchem Falle ist je nach Beschaffenit der Mandeln das Destillat bald mehr bald weniger vollständig mit Oel gesätt. Noch schwankender fällt aber der Gehalt des Wassers an wirksamen Bendtheilen aus, wenn das mit Wasser angerührte Mandelpulver ohne vorgängige ceration sogleich der Destillation unterworfen wird. Niemals wird man in solem Falle auch ohne Anwendung von Weingeist eine Abscheidung von ätherischem

Oele wahrnehmen und niemals wird der Blausäuregehalt des Präparats den setzlichen Anforderungen entsprechen.

Bei der Spaltung des Amygdalins in Blausäure, ätherisches Oel und Zuc treten übrigens die beiden ersten Producte nicht abgesondert, sondern mit einan chemisch verbunden auf, und von dieser Verbindung wird während der Destilla nur ein geringer Theil in seine Componenten zerlegt. In der That giebt gut reitetes Bittermandelwasser bei der Prüfung sowohl mit salpetersaurer Quecksil oxydullösung, als auch mit Höllensteinlösung unmittelbar nur eine sehr ger Reaction, wird aber das Wasser zunächst mit etwas Aetzammoniakflüssigkeit setzt, geschüttelt, dann mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, und hie von dem einen oder dem andern Reagens zugesetzt, so ist die nun eintrete Reaction verhältnissmässig sehr bedeutend.

Erkennung und Prüfung.

Das concentrirte Bittermandelwasser ist eine klare o schwach weisslich trübe Flüssigkeit von starkem eigenthümlichen Geru neutral oder von schwach saurer Reaction, welche durch salpetersa Quecksilberoxydullösung und ebenso durch Höllensteinlösung unmittel nur wenig getrübt wird, welche jedoch successiv mit etwas Aetzkaliflüs keit, officineller Eisenchlorürflüssigkeit und endlich mit Salzsäure bis sauren Reaction versetzt und geschüttelt eine stark blaue Mischung lief woraus allmälig ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) sich absetzt. der Erfahrung ausgehend, dass gute bittere Mandeln durchschnittlich 3 100 Unzen folglich 1440 Grane wasserleeres Amygdalin enthalten, müs wenn aller Verlust vermieden werden könnte, 1 Unze Bittermandelwas als flüchtige Zersetzungsproducte von 14,4 Granen Amygdalin enthal 0,85 Grane Blausäure und 3,34 Grane ätherisches Oel. Die preussis Pharmakopöe fordert einen Gehalt von 1 Theil Blausäure in 720 Theil also $^2/_3$ Grane in der Unze, somit der Billigkeit entsprechend etw weniger, als dem theoretischen Resultate entspricht. Die Prüfung sel wird folgendermaassen ausgeführt:

Quantitative Prüfung des Bittermandelwassers.

Man wägt in einem Kölbchen 360 Grane (oder 360 Decigramme) von Wasser ab, fügt dazu etwa 10—15 Tropfen Aetzkaliflüssigkeit und darauf n tüchtigem Schütteln von einer Auflösung von Höllenstein, welche in 100 Gewic theilen $6^1/_2$ Gewichtstheil von letzterem enthält, tropfenweise so lange zu, bis entstehende Trübung beim Umschütteln nicht völlig mehr verschwindet. Das wicht der verbrauchten Silberlösung in Granen (oder Decigrammen) ausgedrü mit 50 getheilt, giebt die entsprechende Anzahl Grane (oder Decigramme) Blausäure, welche 360 Grane (oder 360 Decigramme) des Wassers enthiel zu erkennen. Hätte man also 25 Grane (25 Decigramme) Silberlösung verbrau so ist die Rechnung $\frac{25}{50} = 0{,}5$, und es enthält somit das fragliche Wasser oder $^1/_2$ Gran ($^1/_2$ Decigramm) Blausäure in 360 Granen (oder 360 Decigrm was der gesetzlichen Anforderung der Preussischen Pharmakopöe entspricht.

Minder schnell zwar als nach dem so eben beschriebenen v. Liebig'sch Verfahren, aber mit gleicher Sicherheit kann der Blausäuregehalt des Bittermand wassers (und anderer ähnlicher Wässer) aus dem Gewichte des erzeugten Cy silbers ermittelt werden. Man wägt zu diesem Behufe in einem passenden Kö chen 100 Gran von der obigen Silberlösung, oder auch in deren Ermangelu 6—8 Grane Höllenstein und Wasser ab, fügt dazu Salmiakgeist, bis die Mischu wieder klar geworden und stark nach Ammoniak riecht, wägt dann hinzu 1 U von dem zu prüfenden Wasser, schüttelt eine Zeitlang tüchtig untereinander u versetzt endlich mit reiner officineller Salpetersäure bis zur sauren Reacti Man sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem G wichte, süsst mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspap nicht mehr röthet, trocknet bei 100° C. und wägt, wobei man das äussere Fil

'ara benutzt. Das Uebergewicht des inneren Filters mit 5 getheilt giebt als enten die entsprechende Menge Blausäure. Eine Unze von dem obigen Wasser e demnach 3,30 Grane Cyansilber liefern.

Benzoin.

Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich zuweilen aus dem Bittermandel-r, besonders solchem, welches wiederholt umdestillirt worden, ein eigenlicher Körper in Gestalt von feinen farblosen oder blassgelblich gefärbten allnadeln aus, dessen Bildung, wenn sie einmal begonnen, fortschreitet, nge noch ätherisches Oel im Wasser vorhanden ist. Man hat diesen Körper oin und auch Bittermandelölcampher genannt. Er ist mit dem blaufreien Bittermandelöl polymer, nämlich: $C^{28}H^{12}O^{4}$. Dieses Benzoin wird Wasserstoffentziehung in Benzil = $C^{28}H^{10}O^{4}$, und dieses durch Behandlung alihydrat unter Aneignung des Hydratwassers des letzteren in benzilsaures = $KO, C^{28}H^{11}O^{5}$ übergeführt. Durch Einwirkung von Wasserstoff im *statu te* (z. B. mit Zink und Salzsäure) geht Benzil wieder in Benzoin über. Die ttermandelwasser sich bildenden Krystalle werden zuweilen aber auch zum e von einem anderen Umwandelungsproducte des ätherischen Oels ausget, welches Benzhydramid genannt worden, besonders wenn zur Bereitung Bittermandelwassers ammoniakhaltiges Wasser benutzt worden. Das Benzamid (Hydrobenzamid) ist sauerstofffrei und entsteht aus der wechselseitigen irkung von 3 Molecülen Benzaldehyd und 2 Molecülen Ammoniak, nämlich: $H^{6}O^{2} + 2NH^{3} = 6HO + N^{2}C^{42}H^{18}$. Durch wasserhaltige Säuren wird es nmoniak und Benzaldehyd zurückgeführt; durch längere Erhitzung mit ver-ter Kalilauge wird es in das damit isomere, aber alkalische Amarin umndelt (vgl. S. 240).

Kirschlorbeer-wasser.

Dem Bittermandelwasser in qualitativer Beziehung ähnlich sind das Kirschleerwasser (*Aqua Lauro-Cerasi*) und das Traubenkirschwasser (*Aqua i-Padi*), welche man durch Destillation von frischen Kirschlorbeerblättern und benkirschblättern mit Wasser erhält. Die Besonderheit des Geruches wird eine geringe Menge anderweitiger Riechstoffe bedingt, welche gleichzeitig dem vom Amygdalingehalte dieser vegetabilischen Substanzen abstammenden äurehaltigen Oele überdestilliren und in dem wässerigen Destillate gelöst en. Der Blausäuregehalt dieser Wässer ist übrigens bei gleichem Gewichtsältnisse in der Bereitung weit geringer und auch schwankender als der des rmandelwassers, was von dem geringeren und auch schwankenderen Gehalte r Pflanzentheile an Amygdalin herrührt.

Aetherisches Mandelöl.

Aetherisches Bittermandelöl.

§ 192. Das ätherische Bittermandelöl (*Oleum Amygdalarum reum*), welches den wesentlich wirksamen Bestandtheil des Bitterdelwassers ausmacht, gehört an und für sich ebenfalls zu den officien Arzneimitteln, ist auch in chemischer Beziehung ein sehr merkwürr Körper, dessen nähere Erforschung wir besonders den Arbeiten von Liebig und Wöhler verdanken. So wie man es durch Destillation ausgepressten und wieder zerstossenen bittern Mandeln erhält (man ährt genau so wie bei der Bereitung des Bittermandelwassers, nur die Destillation etwas länger fortgesetzt und das vom Oele getrennte tillat dann nochmals mit einem Zusatze von Kochsalz cohobirt wird, ei man noch eine Portion Oel abgeschieden erhält), stellt es eine fast olose oder wenig gefärbte klare ölige Flüssigkeit dar von sehr starkem uche nach angefeuchtetem Bittermandelpulver, in Wasser untersinkend ec. Gewicht = 1,04 — 1,06) und in etwa 200 Theilen desselben zu er klaren Flüssigkeit löslich; ein Zusatz von Weingeist oder auch eine

Chemische Constitution des ätherischen Mandelöls.

längere Digestion in gelinder Wärme vermehren jedoch die Löslichk sehr. Die wässerige oder geistig-wässerige Lösung wird durch salpet saure Quecksilberoxydullösung, ebenso durch Höllensteinlösung nur unb deutend getrübt, giebt aber, nachdem sie zunächst mit etwas Aetzka flüssigkeit und hierauf mit etwas officineller Eisenchlorürflüssigkeit v setzt und geschüttelt worden, beim Uebersäuern mit Chlorwasserstoffsäu einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau. Es ist daher die Bl säure in dem Oele, wie schon beim Bittermandelwasser erwähnt word im Zustande chemischer Verbindung enthalten, und erst nach der Beha lung mit Alkali, wodurch die Verbindung getrennt wird, treten die char teristischen Reactionen hervor. Die reine Verbindung, wie sie höc wahrscheinlich im Momente der Spaltung des Amygdalins entsteht, wü den Verhältnissen H, Cy + $C^{14}H^{6}O^{2}$ entsprechen. Diese Verbindung auch in der That von Völkel künstlich dargestellt worden. Sie entl gegen 20 % Cyanwasserstoff, hat ein spec. Gewicht über 1,2 und sie bei 170°, zerfällt aber dabei schon theilweise in freien Cyanwassers und Benzaldehyd. Es ist daher das durch Destillation gewonnene ät rische Mandelöl als ein Gemisch von Benzaldehyd und mehr oder weni unverändertem cyanwasserstoffsauren Benzaldehyd

$$\left(C^{14}H^{6}O^{2} + \frac{HCy, C^{14}H^{6}O^{2}}{x}\right)$$

zu betrachten, und in der That schwankt auch der absolute Blausäu gehalt des im Handel vorkommenden ätherischen Mandelöls wohl zwisc 3 und 14 %, was daher kommt, dass, da dieser Bestandtheil bei Anwendung des Oels als Parfüm ohne Einfluss, vielmehr nachtheilig bei der Bereitung absichtlich wenig Rücksicht darauf genommen w einen Verlust daran zu vermeiden. Zuweilen ist auch das ätherische des Handels ätherisches Pfirsichkernöl.

Um den absoluten Blausäuregehalt eines käuflichen oder auch selbst bereite ätherischen Mandelöls festzustellen, wägt man in einem Kölbchen 100 Centigrm (1 Grmm.) von dem Oele ab, fügt dazu das fünffache Gewicht höchst rectificir Weingeist, darauf 45 Grmm. (45 C.-C.) destillirtes Wasser und endlich eine Lösu von 1 Grmm. Höllenstein in überschüssigem verdünnten Salmiakgeist. Man schüt die Mischung eine kurze Weile und fügt dann reine Salpetersäure bis zur sau Reaction zu. Das abgeschiedene Cyansilber wird in einem doppelten Filter v je gleichem Gewichte gesammelt, wohl ausgesüsst, getrocknet und gewogen. I Gewicht durch 5 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge Blausäu Hat man eine titrirte Silberlösung vorräthig, so kann die Bestimmung auch na dem v. Liebig'schen Verfahren, wie beim Bittermandelwasser (S. 396) angegeb ausgeführt werden, nachdem die Lösung des Oels vorher durch etwas Kalilau alkalisch gemacht worden.

Prüfung des ätherischen Mandelöls auf Reinheit.

Das ätherische Oel des Handels ist nicht selten auch verfälscht, *theils* Weingeist, theils mit einem wohlfeileren ätherischen Oele, oder endlich mit Nit phenyl (Nitrobenzin, Nitrobenzid), welches letztere im Handel sogar den Nam künstliches Mandelöl führt, obwohl es mit diesem, ausser im *Geruche*, nic gemein hat. Die Erkennung dieser Beimengungen geschieht folgendermaassen:

Weingeist: Die Beimengung von Weingeist kann theils an dem vermind ten spec. Gewicht (welche Verminderung übrigens leicht durch einen Zusatz v Chloroform ausgeglichen sein kann), theils an dem Trübewerden beim Vermisch mit klarem fetten Mandelöle, am unzweifelhaftesten aber an dem Verhalten geg concentrirteste Salpetersäure. Giesst man nämlich etwas von dieser letzteren

...eagircylinder und tröpfelt dann von dem Oele hinzu, so löst es sich ohne Erscheinung darin auf, und auch beim Eintauchen des Cylinders in ...asser tritt keine Reaction ein; letztere findet aber bei weingeisthaltigem ...eich statt und giebt sich durch heftiges Aufbrausen und Entwickelung ...ämpfe von salpetriger Säure zu erkennen. — Die quantitative Feststellung ...geistgehaltes, ebenso die Ermittelung etwa vorhandenen Chloroforms, erforderlichen Falls am besten durch Abdestilliren aus dem Wasserbade, ...n Temperatur vom ätherischen Oele selbst, welches erst zwischen 170 siedet, kaum etwas überdestillirt.

...Wohlfeilere ätherische Oele können ebenfalls an dem verminderten ...wicht und ausserdem mittelst einer Lösung von zweifach-schwefeligsaurem ...erkannt werden. Erwärmt man nämlich in einem Reagircylinder etwas ...r Lösung des letzteren von 1,24—1,26 spec. Gewichts, tröpfelt dann von ...Oele hinzu, schüttelt eine Weile und verdünnt dann mit heissem Wasser, so das reine Oel vollständig zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, während bei...ischte Oele, die nicht, wie das Mandelöl, zu den aldehydartigen gehören, ...ondern sogenannte Camphene, ungelöst zurückbleiben und auf der wässerigen ...sigkeit aufschwimmen.

Unächtes Mandelöl.

Nitrophenyl erhöht das spec. Gewicht, ebenso den Siedepunkt, wird durch ...e wässerige Lösung von zweifach-schwefeligsaurem Natron ebenfalls nicht ge...t, und kann speciell mittelst einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, ebenso ...h durch Anilinbildung erkannt werden. Uebergiesst man nämlich in einem ...malen Reagircylinder ein Stängelchen geschmolzenes Aetzkali mit höchstrecti...rtem Weingeist, verschliesst den Cylinder mit einem Korke, bis das Kali gelöst ...giesst dann die Lösung in einen andern Cylinder klar ab, fügt von dem Oele ...u, schüttelt, senkt dann den Cylinder in heisses Wasser und lässt darin ein ...chen stehen, so erleidet die Mischung keine erhebliche Färbung und erstarrt ...Erkalten zu einem weissen krystallinischen Brei. Ist aber Nitrophenyl vor...en, so färbt sich die Mischung ganz dunkelbraun. — Behufs der Prüfung auf ...nbildung löst man etwas von dem verdächtigen Oele in stärkster Essigsäure, ...dann reine Eisenfeile hinzu, schüttelt, verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser, ...sättigt mit Aetznatronlauge und destillirt aus einer kleinen tubulirten Retorte ...halb eines Drahtnetzes über der Weingeistlampe ab. Beim Vorhandensein Anilin reagirt das Destillat alkalisch und färbt sich beim Zusatze von Chlor...lösung violett (vgl. S. 333 u. 353).

Blausäurefreies Mandelöl.

Wird blausäurehaltiges Bittermandelöl einer fractionirten Destillation unter...fen, so steigt dessen Siedepunkt bis auf 180°. Die zuerst überdestillirenden ...heile sind sehr blausäurereich, die letzteren dagegen fast völlig davon frei. ...h leichter und vollständiger wird die Entblausäuerung erreicht, wenn man es ...Zeitlang mit einem wässerigen breiigen Gemenge aus 1 Theile gebrannter ...nesia und 4 Theilen officineller Eisenchlorürflüssigkeit digerirt, dann Salzsäure ...zur schwachsauren Reaction zufügt, das aufschwimmende Oel trennt und für ...rectificirt. Das also gewonnene blausäurefreie Oel ist eine farblose oder doch ...sehr wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen ...uche, welcher von dem des rohen Oels kaum verschieden ist; das spec. Ge...ht ist 1,05 bei 14° C.; es siedet zwischen 179 und 180°, ist in Wasser reich...er löslich als das rohe Oel, mit Aether, Weingeist, fetten und ätherischen ...n in jedem Verhältnisse mischbar, wird von concentrirter Schwefelsäure mit ...er Färbung aufgenommen. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen ...mel = $C^{14}H^{6}O^{2}$, sein chemisches Verhalten weist es als die Wasserstoffver...dung des sauerstoffhaltigen Benzoësäureradicals nach, nämlich als Benzoyl...rür = $C^{14}H^{5}O^{2}$, H. An der Luft absorbirt es allmälig 2 Aequivalente Sauer...f und verwandelt sich in Benzoësäurehydrat; mit Kalihydrat erhitzt, wird es ...er Freiwerden von 2H, von dem das eine dem Hydratwasser des Kalihydrats ...stammt, zu benzoësaurem Kali; der Einwirkung von wasserleerem Chlor und ...m ausgesetzt, werden auf 1 Molecül des Oels 2 Aequivalente der letzteren ...genommen, die Hälfte davon in Chlor und Bromwasserstoff übergeführt, wäh...d die andere Hälfte dem Wasserstoffe sich substituirt, nämlich:

$$C^{14}H^{5}O^{2},H + 2Cl = HCl + C^{14}H^{5}O^{2},Cl \text{ u. s. w.}$$

Chemisches Verhalten des blausäurefreien Mandelöls.

Die also gebildete Chlorverbindung ist flüssig, die Bromverbindung ist fest. D Destillation der Chlorverbindung mit Iodkalium entstehen Chlorkalium und entsprechende Iodverbindung, in ähnlicher Weise entstehen mit Schwefelblei Cyanquecksilber die Verbindungen:

$$C^{14}H^5O^2, S \text{ und } C^{14}H^5O^2, Cy.$$

In Berührung mit Alkalien werden diese Verbindungen zersetzt, einerseits in zoësaures Alkali, andererseits in Chlor-, Brommetalle u. s. w. In Weingeist sie meistens ohne Veränderung löslich, nur das Benzoxylchlorür zerfällt d Chlorwasserstoff und benzoësaures Aethyloxyd (Benzoëäther), nämlich:

$$C^{14}H^5O^2, Cl + C^4H^6O^2 = HCl + C^4H^5O, C^{14}H^5O^3.$$

Andererseits ist das Verhalten des blausäurefreien Bittermandelöls gegen S stoff, gegen zweifach-schwefeligsaure Alkalien, gegen Ammoniak, gegen A säure im *statu nascente* (damit Mandelsäure erzeugend) dem eines Aldehyds kommen entsprechend, daher auch die für dasselbe gebräuchlichen Bezeichnung Benzoësäurealdehyd, Benzaldehyd; auch kann mittelst des Bitterma öls selbst der demselben entsprechende Alkohol (Benzalkohol) gewonnen wer Wird nämlich entblausäuertes Bittermandelöl mit einer weingeistigen Lösung Kalihydrat digerirt, so spaltet es sich in Benzoësäure, welche mit Kali sich bindet, und Benzalkohol, welcher in Weingeist gelöst bleibt und durch eine f tionirte Destillation abgesondert gewonnen werden kann, nämlich:

$$2C^{14}H^6O^2 + KOHO = KO, C^{14}H^5O^3 + C^{14}H^8O^2.$$

Das Benzaldehyd ist übrigens nicht ausschliesslich ein Entmischungsprod des Amygdalins, sondern es tritt noch bei manchen andern chemischen Zersetzungs vorgängen auf, so bei der Behandlung von ätherischem Zimmtöl und Zimmtsä mit oxydirenden Agentien, bei der Einwirkung eines Gemenges aus chromsaur Kali oder Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf albuminöse und collag Substanzen, endlich bei der trockenen Destillation einer Mischung aus gleich Aequivalenten ameisensauren und benzoësauren Kalks, nämlich:

$$CaO, C^2HO^3 + CaO, C^{14}H^5O^3 = 2CaOCO^2 + C^{14}H^6O^2.$$

Cyan und Sauerstoff.

Cyansäure.

§ 193. Cyangas und Sauerstoffgas vereinigen sich nicht unmittelbar, werden aber Cyanalkalimetalle an der Luft oder mit gewissen Metalloxyden erhitzt, so gehen sie durch Aufnahme von Sauerstoff in cyansaure Salze über, so z. B. wenn nach v. Liebig's Methode bereitetes Cyankalium (vgl. u.) mit Manganhyperoxyd erhitzt wird, oder wenn es zunächst geschmolzen und dann Mennige (Pb^3O^4) eingetragen wird. Unter Abscheidung von metallischem Blei entsteht cyansaures Kali (KO, C^2NO oder KO, CyO), welches aus der erkalteten, vom Blei getrennten und nachträglich gepulverten Masse mittelst siedenden Weingeistes von 80 % ausgezogen werden kann. Aus dem siedenden heiss filtrirten Auszuge scheidet sich während des Erkaltens cyansaures Kali in farblosen feinen blätterigen Krystallen aus. Die mit sehr kaltem Wasser bereitete Lösung veranlasst in Höllensteinlösung einen weissen Niederschlag, welcher in verdünnter Salpetersäure unter Zersetzung und auch in wässerigem Ammoniak löslich ist. Dieser Niederschlag, cyansaures Silberoxyd (AgO, C^2NO), kann gesammelt und getrocknet werden; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und wird unter Feuererscheinung, aber ohne Knall zersetzt. Bleibt die wässerige Lösung des cyansauren Kali's eine Zeitlang sich selbst überlassen, so geht die Cyansäure unter Aneignung von Wasserelementen in Ammoniak und Kohlensäure über, so dass nach einiger Zeit darin nur kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniumoxyd nachgewiesen werden kann. In der Wärme geht diese Umwandelung noch viel schneller vor sich, und

zu einer so eben bereiteten wässerigen Lösung von cyansaurem Säure, z. B. Salzsäure, zu, so ist der Erfolg ganz so, als wenn uflösung von kohlensaurem Kali gewesen wäre.

den in eine kalte Lösung von 6 Th. schwefelsaurem Ammonium- l doppelt soviel Wasser 8 Th. cyansaures Kali eingerührt, so wird t, sehr bald scheidet sich aber in Folge eines Wechseltausches saures Kali ab, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält cyan- Ammoniumoxyd in Lösung. Alkalien entwickeln daraus Ammoniak, rufen die Entwickelung von Kohlensäuregas hervor, welches von Theil unzersetzt sich verflüchtigender Cyansäure den durchdringen- ruch der letztern hat. Nach längerem Stehen oder nach dem Er- n findet keines von beiden mehr statt, und lässt man die Lösung m verdunsten, so krystallisirt ein ganz anderer Körper aus, nämlich stoff, dessen elementare Zusammensetzung der des cyansauren Am- moxyds zwar vollkommen gleich ist, dessen Eigenschaften aber ganz hieden sind. Cyansaures Ammoniumoxyd und Harnstoff sind somit identisch, wohl aber isomer, und zwar speciell heteromer und metamer.

§ 194. Der Harnstoff (*Urea* = Ur) ist ein normaler Bestandtheil des Harns Menschen und der Thiere, besonders der Carnivoren, und wurde im Menschen- ne zuerst 1773 von Rouelle dem Jüngern wahrgenommen und 1799 von Vau- elin daraus rein abgeschieden. Die künstliche Erzeugung desselben ausser- lb des thierischen Organismus wurde 1828 von Wöhler nachgewiesen. — Der enschenharn enthält durchschnittlich 2½ bis 3,2 % Harnstoff, weit mehr aber der arn der Fleischfresser, z. B. der Löwen. Behufs seiner Gewinnung aus Menschen- arn wird letzterer im Wasserbade bis auf etwa den achten oder zehnten Theil erdunstet, darauf filtrirt und das möglichst stark abgekühlte Filtrat mit etwa dem doppelten Vol. Salpetersäure von 1,4, welche frei von salpetriger Säure ist, unter Umrühren mit einem Glasstabe und Abkühlung durch umgebendes kaltes Wasser vermischt. Es entsteht salpetersaurer Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2, HO NO^5$, welcher, eil in der überschüssigen Salpetersäure wenig löslich, in Gestalt von feinen schuppenförmigen Krystallen sich abscheidet. Nach 24 Stunden wird der krystal- nische Niederschlag in einem Trichter, welcher lose mit etwas Schiessbaumwolle erstopft ist, gesammelt, gut abtropfen gelassen, darauf mit etwas eiskaltem Was- r ausgesüsst oder auch auf einen Ziegelstein ausgebreitet, welcher die über- schüssige Säure einsaugt. Die noch etwas gefärbten und urinös riechenden Kry- lle werden in warmem Wasser gelöst, die Lösung wird mit reiner Thierkohle e Zeitlang warm digerirt, dann filtrirt und das Filtrat krystallisiren gelassen. gewonnenen Krystalle sind nun farblos und geruchlos. Um den Harnstoff aus abzuscheiden, vertheilt man sie in Wasser, fügt von einer concentrirten ung von reinem kohlensauren Kali allmälig hinzu, so lange als noch Aufbrau- stattfindet, lässt das Gemisch dann im Wasserbade eintrocknen und zieht die salpetersaurem Kali und freiem Harnstoff bestehende Masse mit stärkstem ngeist aus, welcher den letztern aufnimmt, das erstere aber ungelöst zurück- t. Die weingeistige Lösung wird verdunsten gelassen oder zum Theil abdestil- Der Harnstoff krystallisirt aus. — Behufs der künstlichen Darstellung von nstoff erhitzt man in einem hessischen Tiegel 4 Th. Liebig'sches Cyankalium zum Schmelzen, trägt dann in die feurigflüssige Masse allmälig in kleinen Por- en 8 Th. vorher sehr gut ausgetrocknete und noch warme Mennige ein unter rühren mit einem eisernen Stabe, und giesst nach einer kurzen Weile den In- des Tiegels in einen bereit stehenden warmen eisernen Mörser aus. Man lässt ständig erkalten, sondert dann durch Hammerschläge das Salz von dem Blei- hen, zerstösst es rasch zu Pulver und trägt dieses in eine Lösung von 4½ Th. wefelsaurem Ammoniumoxyd in der doppelten Menge Wassers ein. Man lässt Gemisch unter öfterem Umrühren durch 24 Stunden warm digeriren, dann ständig erkalten und filtrirt. Das im Filter zurückgebliebene schwefelsaure i wird mit etwas kaltem Wasser ausgesüsst, die vereinigten Filtrate werden einer flachen Schale bei gelinder Wärme verdunsten gelassen und der fast

Harnstoff.

Darstellung von Harnstoff aus cyansaurem Ammoniumoxyd.

trockene Rückstand hierauf mit höchstrectificirtem Weingeist heiss ausgezog noch vorhandene schwefelsaure Kali bleibt ungelöst zurück, der Harnstoff die Lösung über. Die vereinigten geistigen Filtrate werden zur Wiederge eines Theils des Weingeistes destillirt. Aus dem concentrirten Rückstand lisirt beim Erkalten der Harnstoff in prismatischen Krystallen aus. Die lauge giebt durch freiwillige Verdunstung abermals Krystalle.

Anderweitige Erzeugung. Die künstliche Bildung von Harnstoff kann noch auf verschiedene ander bewerkstelligt werden, so z. B.

a) durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureäther, nämlich:

$$2NH^3 + 2AeOCO^2 = 2AeOHO + C^2H^4N^2O^2,$$

b) durch Einwirkung von Ammoniak auf gechlorte Kohlensäure, näml

$$4NH^3 + 2C^{O}_{Cl} = 2NH^4Cl + C^2H^4N^2O^2,$$

c) durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Oxamid, nämlich:

$$2HgO + 2(NH^2, C^2O^2) = 2Hg + 2CO^2 + C^2H^4N^2O^2$$

u. s. w.

Dessen Eigenschaften. Der reine Harnstoff, gleichviel ob Educt oder Product, bildet farblose tische Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten, ohne Geruch, von lich-kühlendem salzigen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist reichlich die wässerige Lösung ist neutral, entwickelt beim Zusatze einer Säure kein lensäure, beim Zusatze von Kalilauge in der Kälte kein Ammoniak; letzte det aber statt, wenn etwas von den Krystallen auf Platinblech mässig erhitz Wird zu der conc. wässerigen Lösung farblose conc. Salpetersäure oder vo conc. wässerigen Lösung von Kleesäure in bedeutendem Uebermaasse zu so entstehen in beiden Fällen krystallinische Niederschläge, welche Verbin von Harnstoff mit Säurehydrat sind, also im ersten Falle $\overset{+}{U}rHONO^5$, im z $\overset{+}{U}rHOC^2O^3$. Wird zu einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von Ha eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zugefügt, so entsteht ei ser Niedersschlag, dessen Zusammensetzung dem Verhältnisse $\overset{+}{U}r4HgO$, N spricht, und auf dessen Bildung die v. Liebig'sche Methode zur quanti Bestimmung des Harnstoffs beruht. — Wird eine wässerige Harnstofflösu einem Zusatze von salpetersaurem Silberoxyd erwärmt und durch Verdunste centrirt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von cyansaurem Silbe und in der Flüssigkeit ist salpetersaures Ammoniumoxyd enthalten. Es is also ein der Bildung von Harnstoff aus cyansaurem Ammoniumoxyd entge setzter Vorgang.

Wird zu einer wässerigen Harnstofflösung eine faulende Substanz zug so verschwindet im Verfolge der Fäulniss der Harnstoff allmälig ganz, inde selbe unter Theilnahme von 4HO in kohlensaures Ammoniumoxyd sich um nämlich $C^2N^2H^4O^2 + 4HO = 2(NH^4O, CO^2)$, daher auch die Alkalität des g ten Harns und die Abwesenheit von Harnstoff in demselben. Dieselbe Umw lung des Harnstoffs findet statt, wenn dessen wässerige Lösung unter höh Drucke über + 100° erhitzt, oder wenn sie mit einem Zusatze von Alkali Schwefelsäure eingetrocknet wird. Im zweiten Falle entsteht kohlensaures A und Ammoniak entweicht, im dritten entsteht schwefelsaures Ammoniumoxyd Kohlensäure geht fort. In Berührung mit salpeteriger Säure oder diese let enthaltender Salpetersäure zerfällt Harnstoff in Stickstoff, Wasser und Ko

Chemische Constitution. säure, nämlich $C^2N^2H^4O^2 + 2NO^3 = 4N + 4HO + 2CO^2$. Sowohl bei diesen hier erwähnten analytischen, als auch bei den oben berührten syntheti Vorgängen verhält sich Harnstoff, wie leicht zu erkennen, einem Amid (Ammon worin Wasserstoff durch ein Säureradical substituirt ist) ähnlich, und zwar ein Doppeltmolecül Carbamid $= 2(NH^2, CO$ oder $N^{H^2}_{CO})$ oder wie Carboxyl-Dia $= N^2{}^{H^4}_{(C^2O^2)''}$. Dagegen entspricht sein Verhalten gegen Salpetersäure und K säure, ebenso sein Verhalten bei der trockenen Destillation besser der Ansi den Harnstoff als ein gepaartes Ammoniak aufzufassen, nämlich als Ureox

iak = C^2NHO^2, NH^3, wie schon früher Berzelius angedeutet, womit aber
gs andererseits das Verhalten gegen salpeterige Säure weniger gut verein-
(vgl. S. 247).

---

wichtigsten Umwandlungen, welche der Harnstoff bei der trocknen De-
n erleidet, sind, mit Uebergehung mannigfaltiger Neben- und Zwischen-
te, folgende.

Verhalten des Harnstoffs in der Wärme.

ird Harnstoff in einer Retorte im Oelbade erhitzt, so kommt derselbe zu-
bei 120° zum Schmelzen; wird nun die Hitze weiter bis 150—170° gestei-
entweicht fortwährend Ammoniak, und der anfänglich geschmolzene Inhalt
torte erstarrt allmälig vollständig zu einer festen weissen Masse; dann hört,
die Erhitzung nicht höher gesteigert wird, die Ammoniakentwickelung auf.
weisse Rückstand wird im Wesentlichen von einem einzigen Körper aus-
t, welcher genau dieselbe qualitative und quantitative Elementarzusammen-
besitzt wie der oben als Urenoxyd bezeichnete Körper, aber in einem Mo-
ie dreifache Menge dieser Elemente einschliesst und sich als das Trihydrat
reibasischen Säure verhält, welche man Cyanursäure genannt hat, also
$^6N^3O^3$, und welche somit mit Cyansäure polymer ist, sich aber in allen
nissen davon unterscheidet. Scheele hatte bereits diese Säure als Zer-
sproduct der Harnsäure wahrgenommen und sie Brenzharnsäure ge-

Cyanursäure, Cyansäurehydrat und Cyamelid.

Die Cyanursäure ist in kochendem Wasser löslich und krystallisirt beim
n solcher Lösung mit 4 Aeq. Krystallwasser aus, die bei 100° entweichen.
yanursäurehydrat oder unmittelbar der wesentlich daraus bestehende Rück-
on der trockenen Destillation des Harnstoffs, sobald kein Ammoniak mehr
ht und eine andere Vorlage angepasst worden, welche mit einer Mischung
chsalz und Eis tief unter 0° abgekühlt wird, nach und nach stärker erhitzt,
bis zum anfangenden Glühen des Retortenbodens, so verwandelt es sich in
welcher in der abgekühlten Vorlage zu einem farblosen dünnen Liquidum
rdichtet. Dieses ist Cyansäurehydrat = HO, C^2NO oder HO, CyO. Bei
vandelt es sich allmälig in eine schneeweisse trockene Masse, über 0° geht
erwandlung plötzlich unter heftiger Erhitzung und explosionartigem Auf-
vor sich. Diese weisse Masse, deren Gewicht vollkommen dem des Cyan-
drats entspricht, ist aber weder dieses noch auch Cyanursäurehydrat, denn
icht in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren löslich, daher auch
here Name unlösliche Cyanursäure. Da es aber der Eigenschaften
äure ermangelt, so hat man es später Cyamelid genannt. Möglicher
könnte es mit Urenoxyd identisch sein.

Allophansäure.

ird das bei der trockenen Destillation des Cyanursäurehydrats zunächst ent-
le dampfförmige Cyansäurehydrat in eine Wasser enthaltende Vorlage ge-
so wird es rasch absorbirt und es entsteht sofort Kohlensäure und Ammo-
ämlich $HO, C^2NO + 2HO = 2CO^2 + NH^3$), und durch Einwirkung des letz-
uf die weiter hinzutretende Cyansäure zunächst cyansaures Ammoniumoxyd
rauf Harnstoff. Werden aber die Cyansäuredämpfe, anstatt durch Wasser,
Weingeist aufgenommen, so geht eine andere eigenthümliche Reaction vor
Es theilen sich 2 Aeq. Cyansäurehydrat in die näheren Bestandtheile von
Weingeist (Aethyloxydhydrat). Die ersteren verwandeln sich unter An-
g des Wassers in eine neue Säure, nämlich $2(HO, C^2NO) + HO = C^4H^3N^2O^5$,
hansäure genannt, welche im Entstehungsmomente mit dem Aethyloxyd
phanäther = $C^4H^5O, C^4H^3N^2O^5$ sich vereinigt. Dieser letztere ist krystal-
, in Wasser, Weingeist, Aether und heisser Salpetersäure ohne Zersetzung
, geht mit Alkalihydrat behandelt in Weingeist und allophansaures Alkali
Stärkere Säuren machen aus letzterem die Säure frei, welche aber sogleich
Aneignung von 1 HO in $2CO^2$ und Harnstoff ($C^2H^4N^2O^2$) sich umsetzt. Wie
Weingeist oder Aethylalkohol, so verhält sich Cyansäuredampf auch den
Alkoholen gegenüber, es entstehen die entsprechenden Allophansäure-
welche man früher für cyansaure und cyanursaure Aetherarten gehalten,
der Name (von ἄλλος, anders, und φαίνομαι, scheinen). Die wahren Cyan-
here werden erhalten, durch Destillation eines Gemisches aus cyansaurem
d ätherschwefelsaurem Kali, z. B. $KO, C^2NO + KO\,AeO\,2SO^3 = 2KO\,SO^3$

+ AeO, C^2NO. Gleichzeitig entsteht dabei immer etwas cyanursaures Aeth welche beide aber durch eine fractionirte Destillation von einander getrenn den können, da der Siedpunkt beider ausserordentlich verschieden ist.

Aethylirte Harnstoffe. § 195. Wenn Cyansäureäthere mit Ammoniak in Wechselwirkung g werden, so entstehen sogenannte äthylirte Harnstoffe, d. h. Urenoxyd-Am in dessen Ammoniak Wasserstoff durch ein Aetherradical vertreten ist, z.

cyansaures Methyloxyd — Methyl-Harnstoff

$$C^2H^3O, C^2NO + NH^3 = C^2HNO^2, N^{H^2}_{C^2H^3},$$

cyansaures Aethyloxyd — Aethyl-Harnstoff

$$C^4H^5O, C^2NO + NH^3 = C^2HNO^2, N^{H^2}_{C^4H^5},$$

cyansaures Amyloxyd — Amyl-Harnstoff

$$C^{10}H^{11}O, C^2NO + NH^3 = C^2HNO^2, N^{H^2}_{C^{10}H^{11}}.$$

Dieselben äthylirten Harnstoffe entstehen auch, wenn Cyansäurehyd äthylirte Ammoniake einwirkt, z. B.

$$HO, C^2NO + N^{H^2}_{C^2H^3} = C^2HNO^2, N^{H^2}_{C^2H^3}$$

u. s. w.

Die Cyansäureäthere mit Wasser allein zusammengebracht liefern Kohl nnd als secundäre Producte diäthylirte Harnstoffe, d. h. Urenoxyd-Ammon dessen Ammoniak 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Aetherradicale substitui z. B.

cyansaures Aethyloxyd — Diäthyl-Harnstoff

$$2(C^4H^5O, C^2NO) + 2HO = 2CO^2 + C^2HNO^2, N^{H}_{Ae^2},$$

also ganz dem Verhalten des mit Wasser allmälig in Wechselwirkung tr Cyansäurehydrats entsprechend (vgl. oben).

Mehrfach-äthylirte Harnstoffe. Die polyäthylirten Harnstoffe entstehen auch durch Einwirkung von tem Ammoniak auf Cyansäureäthere, z. B.

Methylamin — cyans. Methyloxyd

$$N^{H^2}_{C^2H^3} + C^2H^3O, C^2NO = C^2HNO^2, N^{H}_{Me^2},$$

d. h. Dimethylharnstoff, welcher mit Aethylharnstoff $C^2NHO^2, N^{H^2}_{C^4H^5}$ isom Wird bei dieser letzteren Operation anstatt cyansauren Methyloxyds cya Aethyloxyd angewandt, so entsteht ein gemischter äthylirter Harnstoff,

Methyl-Aethyl-Harnstoff $= C^2HNO^2, N\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{\genfrac{}{}{0pt}{}{Me}{Ae}}$.

Coniin, Nicotin, Anilin anstatt äthylirten Ammoniaks angewandt liefern harnstoff (C^2NHO^2, N^{H}_{Con} „), Nicotylharnstoff ($C^2NHO^2, N^{H^2}_{Nic}$) und Pheny Anilinharnstoff ($C^2NHO^2, N^{H^2}_{C^{12}H^5}$). Das durch Einwirkung von Bleioxydhy ätherisches Senföl entstehende Sinapolin ist als Diallyl-Harnstoff $= C^2NHO^2, N$

en, und es entsteht in der That auch durch Einwirkung von Wasser auf es Allyloxyd, nämlich:

$$2(C^6H^5O, C^2NO) + 2HO = 2CO^2 + C^2NHO^2, N^{H}_{(C^6H^5)^2}.$$

st daher anzunehmen, dass bei der Bildung von Sinapolin aus Senföl letz-rch das Bleioxyd zunächst in cyansaures Allyloxyd übergeführt werde:

Auch Sinapolin und Rhodallin sind als Harnstoffe aufzufassen.

$$2(C^6H^5, C^2NS^2) + 4PbO = 4PbS + 2(C^6H^5O, C^2NO),$$

dann unter Mitwirkung von Wasser die obige Umsetzung erleidet.

aus dem ätherischen Senföl durch Aneignung von Ammoniak sich bil-hiosinamin oder Rhodallin kann als ein geschwefelter Allylharnstoff t werden, d. h. als Urensulfid gepaart mit Allylamin = $C^2NHS^2, N^{H^2}_{C^6H^5}$. Das lurch Einwirkung von 2PbO unter Bildung von 2PbS und 2HO ent-Sinamin, dessen rohe Formel = $C^8N^2H^6$, ist Allyl-Cyanamin $N^{H}_{C^6H^5, Cy}$. Das Cyanamin oder Cyanamid entsteht, wenn gasförmiges Chlorcyan auf in eiem Aether gelöstes Ammoniak einwirkt. Chlorammonium scheidet sich Cyanamid bleibt gelöst: $CyCl + 2NH^3 = NH^4Cl + N^{H^2}_{Cy}$, und krystal-m Verdunsten des Aethers aus. Aethylirtes Ammoniak anstatt einfachen aks liefert Aethyl-Cyanamin, z. B. $CyCl + 2N^{H^2}_{Ae} = N^{H^3}_{Ae}Cl + N^{H}_{Ae, Cy}$ (vgl.

Verbindungen der Cyansäure mit den metallhaltigen Aetherbasen liefern sammenbringen mit Ammoniak metallhaltige Harnstoffe, z. B.

Metallhaltige Harnstoffe.

cyansaures Meth-Stannäthyloxyd		Meth-Stannäthyl-Harnstoff.
Sn^2Ae^3O, C^2NO	$+ NH^3 =$	$C^2NHO^2, N^{H^2}_{(Sn^2Ae^3)}$ (Kulmiz).

diese complexen Harnstoffe gleichen in ihrem allgemeinen chemischen Ver-dem einfachen Harnstoffe. Sie geben mit Salpetersäure und Oxalsäure ösliche Salze und zerfallen durch Behandlung mit Kali mehrentheils in Koh-, einfaches und äthylirtes Ammoniak, z. B.

$$C^2NHO^2, N^{H^2}_{C^4H^5} + 2KOHO = 2KOCO^2 + NH^3 + N^{H^2}_{C^4H^5}.$$

---

den Harnstoff schliessen sich noch einige andere stickstoffhaltige Körper che mit dem Harnstoff einen gleichen Ursprung haben, auch mit demselben nderweit in naher Beziehung stehen, nämlich:

eatin = $C^8N^3H^9O^4$ 2Aq., eine neutrale Substanz, welche in geringer im Harn, in etwas grösserer Menge im Muskelfleisch (daher der Name), ar besonders im Hühnerfleisch, enthalten ist. Es bildet farblose wasser-rystalle, welche bei 100° unter Verlust des Krystallwassers undurchsichtig , ist in kaltem Wasser wenig (1/74), reichlich in kochendem Wasser, nicht serfreiem Weingeist und Aether löslich. Es wird von verdünnten Säuren ohne jedoch dieselben zu neutralisiren, und giebt wie Harnstoff mit Salpe-e eine krystallisirbare Verbindung, welche sauer reagirt. Wird die Lösung eatins in Mineralsäuren erwärmt, so giebt es 2 Aeq. Wasserelemente ab und ber in Kreatinin = $C^8N^3H^7O^2$, einen stark basischen Körper, welcher lls im Safte des Fleisches und im Harn, besonders dem Harne säugender sich vorfindet. Es bildet ebenfalls farblose Krystalle, ist aber in Wasser slic , die Lösung reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren unter Zutritt Aeq. Wasser. Das Kreatinin geht mit Chlorzink eine krystallisirbare Ver-g ein (= $ZnCl, C^8N^3H^7O^2$), welche in Weingeist unlöslich, in kaltem Was-enig löslich ist, daher ein gutes Mittel zur Gewinnung und Trennung des inins von anderen Stoffen abgiebt. Bei Zersetzung des Kreatinin-Chlorzinks hwefelammonium geht das Kreatinin unter dem Einflusse des Alkali's zum

Kreatin.

+ AeO, C^2NO. Gleichzeitig ... welche beide aber durch ein... den können, da der Siedpunkt ...

...eatin, anstatt mit Mineralsäuren, ...armt, so geht es unter Theilnahm... ...mlich

$C^8N^2H^4O^2 + C^6NH^7O^4$,

...aartes Sarkosin aufgefasst werden k...

Aethylirte Harnstoffe. § 195. Wenn Cy... werden, so entstehen ... in dessen Ammoniak ...

...mirbar, in Wasser sehr, weniger in ... ...st eine schwache Base und verhält sic...

...ure = HO, $C^4 \frac{H^3}{N \frac{H}{Me}}$ O^3, insofern als es in de...

...in ($N^{H^2}_{Me}$) auf Bromessigsäure (Volhard) ...

...midoessigsäure (Glycocoll) durch Einwirkun... ...e. Es ist isomer (heteromer) mit Alanin (Am... mit Lactamid ($N^{H^2}_{(C^6H^5O^4)}$), mit Urethan (car... ...o, $NH^2CO)CO^2$ oder AeO, $N^{H^2}_{(C^2O^3)}$).

...e. Die Harnsäure (*Acidum uricum*), als deren Zerse... ...wähnt worden, die Cyanursäure (Brenzharnsäure) el... ...ner Bestandtheil des Harns der Menschen und der ... ...n grosser Menge ist sie in den Excrementen der Amp... ...enthalten, kommt auch in manchen Krankheitsproduct... ...ers vor, so in manchen Arten von Harnblasensteinen ... ...res Natron) und in den Gichtknoten (harnsaures Natr... ... Sie findet sich in quantitativ wechselnden Mengen im ... ...xcremente) vor und bedingt zum Theil dessen Wirksamk...

...ung reiner Harnsäure benutzt man am zweckmässigste... ...ngenexcremente, welche fast allein aus harnsaurem Ammoni... ...erreibt dieselben zu Pulver, trägt letzteres in eine in einem ... ...s zum Sieden erhitzte verdünnte Lösung von Aetzkali (1 K... ...n und unterhält das Sieden, bis durch den Geruch kein Am... ...genommen werden kann, wobei man das verkochte Wasser v... ...n Nachgiessen ersetzt. Man lässt hierauf erkalten, filtrirt ur... ...trate durch Einleiten von Kohlensäuregas saures harnsaures Ka... ...n in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mi... ...stopft ist, gesammelt und nach Abfluss der Flüssigkeit durch ... ...iessen mit reinem Wasser gut ausgesüsst. Das saure harnsau... ...von Neuem in heisser verdünnter Kalilauge gelöst und diese ... ...n in ein Uebermaass von verdünnter Salzsäure eingetragen. Na... ...wird der krystallinische Niederschlag abermals in dem Verdrän... ...gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende nich... ...lösung reagirt, dann getrocknet. Die also gewonnene reine Har... ...weisses, geruch- und geschmackloses krystallinisches Pulver da... ...erhitzt, schmilzt es nicht, verkohlt aber unter Entwickelung s... ...moniakalischer Dämpfe. In kaltem Wasser ist es sehr wenig ($^1/_{150}$... ...mehr in kochendem, gar nicht in Aether und Weingeist. Vo... ...säure wird die Harnsäure in der Wärme ohne Zersetzung gelöst, ... wieder abgeschieden; Salzsäure ist ohne Wirkung. Von offic. Sa... ...wird sie unter Brausen gelöst, gleichzeitig aber auch zersetzt; die ... ...lässt bei vorsichtigem Eintrocknen eine gelbrothe Masse, welche dur... ...schön purpurroth, durch Kalilösung violett wird.

...eben erwähnte Reaction, zu deren Hervorbringung die kleinste Menge Ha... ...wird zur Erkennung derselben in Concrementen, ebenso auch im Guano ... ...Falle bringt man einen Tropfen offic. Salpetersäure auf ein Platinblech, f... ...ichen Concremente eine sehr kleine zerriebene Probe hinzu und erwärmt da... ...behutsam über einer kleinen Weingeistflamme — bei Gegenwart von Harnsäure ...

auf dem Blech, welcher beim Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit pur-
lett wird. — Behufs der Prüfung von Guano übergiesst man in Erkennung in Guano.
20 Grane mit einer halben Unze Wasser und einer Drachme offi-
ure, erhitzt das Ganze bis zum Sieden und giesst dann auf ein Fil-
lossenen Flüssigkeit giesst man etwas in eine sehr flache kleine Por-
den Deckel eines kleinen Porcellantiegels, stellt diese auf einen Topf,
et. und lässt nun den Inhalt vollständig eintrocknen. Das Vorhandensein
wenig Harnsäure giebt sich jetzt schon dadurch zu erkennen, dass der Rück-
oder weniger rothe Farbe zeigt, welche noch viel stärker beim Uebergiessen
st hervortritt.

gen von ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien, bor- und phosphor- Harnsäuresalze.
alkalischen Salzen lösen die Harnsäure in der Wärme viel reichlicher auf,
ses Wasser durch Bildung von harnsaurem Alkali. Aber nur die neutra-
lze mit alkalischer Basis sind etwas reichlich in Wasser löslich. Die sauren
welche man durch Einwirkung von Kohlensäure auf die ersteren erhält,
sehr wenig löslich. Das Kalisalz bedarf von kochendem Wasser 70—80, von
m gegen 800 Th. zur Lösung, weit mehr noch das Natronsalz (125 und 1200),
noch mehr das Ammoniumsalz, nämlich 1600 Th. kaltes Wasser. Am meisten
as Lithionsalz löslich ($^1/_{50}$ bei + 60°), daher das kohlensaure Lithion in neue-
Zeit als harnsteinlösendes Mittel besonders empfohlen wird.

Die elementare Zusammensetzung der krystallisirten Harnsäure entspricht den Chemische Constitution der Harnsäure.
ältnissen $2HO, C^{10}H^2N^4O^4 + 4Aq$. Das letztere Wasser ist Krystallwasser,
hes in gelinder Wärme leicht entweicht, das erstere ist basisches Wasser,
hes in den neutralen Salzen durch Basen vertreten wird. Die Harnsäure ist
eine zweibasische Säure. Sie erleidet unter der Einwirkung oxydirender
tien eine Reihe merkwürdiger Umwandlungen, welche sich am einfachsten
blicken lassen, wenn man dieselbe als eine gepaarte Säure auffasst, deren
onente Cyanamid (NH^2, C^2N oder $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^2N}$) und eine einfachere Säure ($C^6N^2O^4$),
welche v. Liebig den Namen Urilsäure vorgeschlagen, sind, also =
$N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^2N}, C^6N^2O^4$). Besonders interessant sind die durch Salpetersäure er-
n Producte, welche je nach der Concentration der Säure verschieden sind.
ersäure von 1,4 spec. Gew. veranlasst unter Aneignung von 2 Aeq. Sauer-
und 2 Aeq. Wasser seitens der Urilsäure die Entstehung von Alloxan;
conc. Salpetersäure ruft unter Aneignung von 4 Aeq. Sauerstoff die Ent-
g von $2CO^2$ und von Parabansäure hervor; sehr verdünnte Salpeter-
veranlasst unter Theilnahme von 1 Aeq. Sauerstoff und 3HO die Entstehung
lloxantin. Der zweite supponirte Component der Harnsäure, das Cyan-
wird durch die bei diesen verschiedenen Processen auftretende salpeterige
n Kohlensäure, Stickstoff und Wasser übergeführt, nämlich:

$$NH^2, C^2N + 2NO^3 = 2CO^2 + 4N + 2HO.$$

loxan = $C^8H^4N^2O^{10}$. Dieser Körper, eins der interessantesten Zersetzungs- Alloxan.
e der Harnsäure, ist in neuerer Zeit als Arzneimittel in Anwendung ge-
n worden. Es kann erforderlichen Falls nach folgender, von Liebig und
r, denen wir überhaupt die erste umfassende Arbeit über die Harnsäure
ken, gegebenen Vorschrift bereitet werden: Man wägt in einem Becher-
Unzen (eine grössere Menge auf einmal zu nehmen, ist wegen der erfol-
Erwärmung nicht rathsam) reine Salpetersäure von 1,4—1,42 spec. Gew.
l umgiebt das Glas mit eiskaltem Wasser. Die Harnsäure wird dann in
Portionen eingetragen, mit der Salpetersäure mittelst eines Glasstabes in-
mischt und jedesmal mit dem Zugeben der neuen Portion gewartet, bis die
gebende sich aufgelöst und die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat, gegen-
e Masse sich sehr stark erhitzt und das gebildete Alloxan wieder zerstört
würde. Erst gegen das Ende der Sättigung ist dies nicht mehr zu be-
n. Schon nach Auflösung der ersten Portion der Harnsäure beginnt die
idung von Alloxan als krystallinisches Pulver, da es in Salpetersäure we-
lich ist, und nach und nach vermehrt es sich in dem Maasse, dass die ganze
keit zu einem dicken Krystallbreie wird. Man stellt diesen durch 24 Stun-
n einem möglichst kalten Orte bei Seite, bringt dann alles abgeschiedene

Bereitung von Alloxan.

Alloxan in einen mit etwas Schiessbaumwolle lose verstopften Trichter und lä die Mutterlauge abtropfen, deren letzte Reste, soweit es möglich ist, durch v sichtiges Aufgeben von eiskaltem Wasser verdrängt werden. Hierauf lässt m es auf einem Ziegelsteine vollkommen trocken werden, bevor man es zur Re gung umkrystallisirt. Hierzu wird es in der kleinsten erforderlichen Menge w men Wassers von höchstens 70°, das man allmälig zufügt, aufgelöst, dann du einen warmen Trichter schnell filtrirt und erkalten gelassen, worauf das r Alloxan in ansehnlichen wasserhellen Krystallen anschiesst, deren Zusammensetz den Verhältnissen $C^8N^2H^4O^{10}$, 6 Aq. entspricht. Die aus einer warm gehalt Lösung entstehenden Krystalle enthalten kein Wasser, verwittern daher nich der Luft, was mit den ersteren der Fall ist. — Eine andere Bereitungsweise Alloxan, wobei die Anwendung von Salpetersäure umgangen und das Cyan durch Aneignung von 2HO in Harnstoff übergeführt wird, ist von Schlie angegeben worden und besteht in Folgendem: Man vermischt in einer Sc 4 Unzen Harnsäure mit 8 Unzen offic. reiner Salzsäure und trägt dann lang nach und nach 1 Unze fein zerriebenes chlorsaures Kali ein. Die Masse erw sich von selbst und wird immer dünnflüssiger, ein Gas entwickelt sich nicht die ganze Harnsäure wird in Alloxan und Harnstoff verwandelt. Nachdem im Verlauf einer halben Stunde etwa $^3/_4$ des Salzes eingetragen hat, verdünnt die heisse flüssige Masse mit dem doppelten Volum kalten Wassers, lässt die unveränderte Harnsäure sich absetzen und vermischt sie, nachdem man die standene Alloxanlösung davon abgegossen hat, mit noch etwas Salzsäure, erw bis 50° C. und trägt den Rest von chlorsaurem Kali allmälig ein. Auch hier lingt die Operation vollständig, sobald man die Erhitzung zu stark werden l Durch Abkühlen der Flüssigkeit bis unter 0° kann das Alloxan krystallisirt e ten werden. Das Alloxan ist in Wasser und Weingeist reichlich löslich, nicht in kalter Salpetersäure; die wässerige Lösung färbt die Haut roth und theil einen widrigen Geruch mit; sie röthet Lackmuspapier (daher auch die frü übliche Benennung erythrische Säure), zerlegt aber nicht die kohlensa Salze. Die mit etwas Ammoniak versetzte wässerige Lösung färbt sich beim wärmen roth, erleidet beim Zusatze einiger Tropfen aufgelösten schwefelsa Eisenoxyduls eine blaue Färbung, und wird nach dem Zusatze von wenig wä riger Blausäure nach kurzer Weile weiss getrübt durch Bildung eines sehr locke pulverigen weissen Niederschlages (Oxalan oder Oxaluramid). In der Siedehitze wickelt die wässerige Alloxanlösung Kohlensäure und in der Flüssigkeit fi sich dann Alloxantin und Parabansäure, nämlich:

Alloxansäure.

$$3(C^8N^2H^4O^{10}) = 2CO^2 + 2C^8N^2H^5O^{10} + C^6N^2H^2O^6.$$

Dieselbe Zersetzung tritt bei den wasserhaltigen Krystallen zuweilen von se ein, und ist das Aufbewahrungsgefäss fest verschlossen, so kann es wohl d zertrümmert werden. Mit wässerigen Alkalien gekocht, setzt sich Alloxan in a xansaures Kali ($2KO, C^8N^2H^2O^8$) um, und dieses giebt bei längerem Kochen überschüssigem Kali unter Theilnahme von Wasser Harnstoff und 2 Aeq. meso saures Kali ($2KO\,C^3O^4$).

Alloxantin.

Alloxantin = $C^8N^2H^5O^{10}$, welches unmittelbar aus der Harnsäure entst wenn diese mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, unterscheidet sich in Zusammensetzung von Alloxan nur durch 1 Aeq. Wasserstoff mehr, und ents sehr leicht aus diesem durch Einwirkung von Wasserstoff, Schwefelwasser u. s. w., daher man es auch aus den sauren Mutterlaugen des Alloxans nach v gängiger theilweiser Abstumpfung mit kohlensaurem Natron durch weitere handlung mit Schwefelwasserstoff, wobei Schwefel abgeschieden wird, als Ne product gewinnen kann. Durch oxydirende Mittel kann es leicht in Alloxan rückgeführt werden. Das Alloxantin ist in Wasser viel weniger löslich als A xan, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen kleinen, mehrentl undeutlichen Krystallen und wird in Ammoniakdampf roth, giebt mit Barytwa einen tiefviolettblauen Niederschlag. Das Rothwerden des Alloxantins in e ammoniakalischen Luft beruht darauf, dass es dadurch in Wasser und einen ne Körper übergeführt wird, dem eben diese Farbe zukommt. Man hat diesen K per, welcher in goldgrünen Blättchen krystallisirt, die wie Cantharidenflügel g zen, ein braunes Pulver geben und von Wasser in geringer Menge mit intens Purpurfarbe gelöst werden, Murexid (eben in Bezug auf diese Farbe der Lös

t. Es ist das saure Ammoniumsalz einer zweibasischen Säure, nämlich: purpursaures Ammoniumoxyd (Beilstein) = Murexid.

$$HO, NH^4O, C^{16}N^5H^8O^{10} \; (= C^{16}N^6H^8O^{12}).$$

ist derselbe Körper, auf dessen Bildung beim Eindampfen von Harnsäure rdünnter Salpetersäure die oben erwähnte Reaction auf Harnsäure beruht. 'ersetzen der Murexidlösung mit einer Säure zerfällt die Purpursäure in 1 und Murexan (Uramil), nämlich:

$$C^{16}N^5H^3O^{10} + 6HO = C^8N^2H^4O^{10} + C^8N^3H^5O^6.$$

rabansäure. Wenn Harnsäure mit mässig verdünnter Salpetersäure be- wird, so entsteht wohl auch zunächst Alloxan, da dieses aber gelöst bleibt, rliegt es sogleich der weiteren Einwirkung der Salpetersäure und wird zu säure und Parabansäure oxydirt, welche in farblosen dünnen Blättchen tallisirt, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $C^6N^2H^2O^6$ oder $^6N^2O^4$ entspricht. Wird eine wässerige Lösung von Parabansäure mit Am- übersättigt und erwärmt, so geht erstere unter Aneignung von 2HO in rsäure über, welche aus der eingeengten Lösung als Ammoniumsalz aus- isirt und aus der conc. Lösung dieses letzteren durch Salzsäure in Gestalt eissen lockeren Krystallpulvers abgeschieden wird. Die elementare Zu- setzung dieses letzteren entspricht dem Verhältnisse $C^6N^2H^4O^8$; sie kann Harnstoff gepaarte Oxalsäure (daher auch der Name) betrachtet werden, sie auch in der That bei längerem Kochen mit Wasser übergeht. Der Körper, welcher aus einer Alloxanlösung, wozu Ammoniak und wenig re zugesetzt worden, sich abscheidet, ist Oxaluramid, d. h. oxalursaures iumoxyd minus 2HO. Parabansäure.

---

m Coffein (S. 386) ist bemerkt, dass dessen Verhalten zu oxydirenden n viel Analogie mit dem Verhalten der Harnsäure unter ähnlichen Ver- en darbietet. Diese Analogie ist, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, That von der Art, dass daraus wohl auch auf eine ähnliche chemische Con- geschlossen werden dürfte. Wird die Harnsäure als Cyanamid-Urilsäure Analogie zwischen Harnsäure und Coffein.

$_N$, HO, $C^6N^2O^4$ aufgefasst, so kann Theobromin als Cyanamid-Dimethyl-

e = $N^{H^2}_{C^2N}$, $Me^2C^6N^2O^4$ und Coffein als Cyanmethylamid-Dimethyluril-

= $N^{H}_{\substack{Me\\C\cdot N}}$, $Me^2C^6N^2O^4$ aufgefasst werden.

rnsäure giebt mit mässig verdünnter Salpetersäure auf Kosten der Uril-

$$\text{Parabansäure} = 2HO, C^6N^2O^4,$$

ffein giebt unter gleichen Verhältnissen:

$$\text{Cholestrophan} = 2MeO, C^6N^2O^4,$$

rabansaures Methyloxyd, und in der That ist auch das Cholestrophan aus rabansäure durch Substitution der beiden in letzterer enthaltenen Wasser- e zunächst durch 2AgO und dann durch 2MeO künstlich erzeugt worden, :

$$2AgO, C^6N^2O^4 + 2MeI = 2AgI + 2MeO, C^6N^2O^4.$$

rnsäure giebt mit stark verdünnter Salpetersäure:

$$\text{Alloxantin} = C^8N^2H^5O^{10},$$

ffein giebt:

$$\text{Amalinsäure} = C^8N^2(Me^2H^3)O^{10}$$

Dimethylalloxantin, welches wie Alloxantin die Haut roth färbt, und nach igem Zusatze von Ammoniak durch Eisenoxydullösung blau gefärbt wird.

... ...uxantin giebt mit Ammoniak Murexid oder saures purpursaure...
... $NH^4O, HO, C^{16}N^5H^8O^{10}$ (Beilstein).

... ...säure giebt mit Ammoniak Murexoin oder saures purpursaures Te...
... ...umoxyd = $NMe^4O, HO, C^{16}N^5H^8O^{10}$ (Gerhardt), welches, wie Mu... ... ...ine rothe Lösung liefert, die nach vorgängigem Zusatze von ... ... durch Eisenoxydulsalz blau wird.

B. Metalle.

---

15. Kalium.

K = 39,2.

§ 197. Das Kalium, auch Potassium genannt, ist die meta... Grundlage des Kali's (ein Wort arabischen Ursprungs, so viel al... Gebrannte bedeutend, in Bezug auf die Gewinnung des Kali's au... Asche verbrannter Pflanzen), daher der Name; es wurde zuerst 180... H. Davy auf elektrochemischem Wege isolirt dargestellt. Es i... kieselsaures Kaliumoxyd im Mineralreiche häufig verbreitet, besond... Verbindung mit kieselsaurer Thonerde in den Feldspathgesteinen... denen es durch das kohlensäurehaltige Wasser ausgezogen und i... Pflanzen übergeführt wird, in deren Organismus es grösstentheils in ...nischsaures Salz übergeht.*) Beim Einäschern der Pflanzen bleibt ... der Asche zum grössten Theile als kohlensaures Salz zurück. Auslaugen der Asche wird es nebst den übrigen in Wasser löslichen ...zen (schwefelsaures und kieselsaures Kali, Chlorkalium und Chlorna... aufgenommen. Die gewonnene Lauge wird eingekocht, durch succe... Erkalten- und Krystallisirenlassen von den fremden Salzen theilwei...

Bereitung der Potasche.

Gehalt der Pflanzenasche an Kali.

*) Die Fähigkeit der Pflanzen, das im Boden vorhandene Kali sich anzueignen, i... gens nicht für alle Pflanzen gleich. Manche Pflanzen bedürfen zu ihrem Gedeihen vi... andere weniger; manche Pflanzenasche ist daher reich an Kali, andere dagegen arm... So beträgt die Ausbeute an Potasche aus verschiedenen Pflanzen durchschnittlich v... Theilen:

Fichtenholz	0,45	Gerstenstroh	...
Pappelholz	0,75	Farnkraut	...
Buchenholz	1,45	Binse	...
Eichenholz	1,53	Maisstengel	...
Buchsbaumholz	2,26	Sonnenblumenstengel	...
Weidenholz	2,85	Brennnessel	...
Ulmenholz	3,90	Wickenkraut	...
Weizenstroh	3,90	Trockene Weizenstengel vor der Blüthe	...
Disteln	5,00	Wermuthkraut	...
Weinreben	5,50	Erdrauchkraut	...

Aber selbst bei der nämlichen Pflanze ist die Ausbeute an Asche und deren Gehalt ... verschieden, je nach den einzelnen Organen, welche dieselbe geliefert haben. So lief... Blätter wohl 5—6mal so viel Asche als das Holz eines und desselben Baumes, und die ... ist auch reicher an Kali als die letztere. Pflanzen, welche im Allgemeinen nach dem V... nen eine verhältnissmässig kalireiche Asche hinterlassen, werden daher auch vorzug... als Kalipflanzen (die Chenopodien, die Melden, der Wermuth, die Rüben u. s. w.) bezei...

freit, die Mutterlauge endlich eingetrocknet und der trockene Rückstand zuletzt calcinirt, d. h. beim Zutritte der Luft bis zum Glühen erhitzt, um alles Wasser auszutreiben und die kohligen Theile zu verbrennen. Die weissgebrannte Masse, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kali bestehend, kommt in Stücke zerschlagen unter dem Namen Potasche (daher der Name *Potassium* und der französische Name *Potasse* für Kali oder Kaliumoxyd) in den Handel und dient theils unmittelbar, theils mittelbar zur Darstellung vieler technisch und arzneilich angewandten Kaliumverbindungen. Das Kalium selbst wird durch Desoxydation von kohlensaurem Kali dargestellt, indem man ein inniges Gemenge aus diesem und Kohle, am zweckmässigsten in der Form von verkohltem rohen Weinstein, in einer Flasche aus Schmiedeeisen, womit eine passend construirte Vorlage, worin Steinöl enthalten, verbunden ist, bis nahe zum Weissglühen erhitzt. Das kohlensaure Kali wird hierbei durch die Kohle zu Kalium und Kohlenoxyd reducirt (nämlich: $KOCO^2 + 2C = K + 3CO$), welche beide unter diesen Verhältnissen dampfförmig auftreten. Das Kohlenoxydgas durchströmt die Vorlage und entweicht durch eine dazu bestimmte Oeffnung in den Raum, während die Kaliumdämpfe bei ihrem Eintritt in die abgekühlte Vorlage zu Tropfen sich verdichten, welche in dem Steinöle zu Boden sinken und dadurch gegen den oxydirenden Einfluss der Luft geschützt werden. Die Operation wird durch die Leichtentzündlichkeit der Kaliumdämpfe, ganz besonders aber durch die Entstehung einer eigenthümlichen festen Verbindung aus Kalium und Kohlenoxyd innerhalb des die eiserne Flasche mit der Vorlage verbindenden eisernen Rohrs, durch welche Verbindung das letztere sehr leicht sich verstopft, nicht allein sehr erschwert, sondern auch gefahrvoll gemacht. Das gewonnene Kalium wird schliesslich durch Umdestilliren gereinigt. **Bereitung von Kalium.**

Das Kalium ist zinnweiss, auf dem frischen Schnitte stark metallglänzend, besitzt ein spec. Gew. = 0,865, ist zwischen + 10° und 15° weich wie Wachs, bei 0° spröde, schmilzt bei 62½° C., verdampft in der Glühhitze in grünen Dämpfen und lässt sich in einer sauerstofffreien Atmosphäre destilliren. An der Luft erhitzt, fängt es Feuer und verbrennt mit violetter Flamme. Es zersetzt sogar eiskaltes Wasser mit grosser Heftigkeit, sich in Kaliumoxydhydrat umwandelnd, während der frei werdende Wasserstoff (nämlich: $K + 2HO = KOHO + H$), hoch erhitzt mit der Luft in Berührung kommend, sich entzündet und mit violettem Lichte verbrennt, in Folge darin verdampfenden Kaliums. **Dessen Eigenschaften.**

Mit Sauerstoff giebt Kalium zwei bestimmte Verbindungen: Kaliumoxyd = KO und Kaliumhyperoxyd = KO^4. Das letztere entsteht unmittelbar durch Verbrennen von Kalium in einem Uebermaasse von trockenem Sauerstoffgase, das erstere durch Zusammenschmelzen von Kaliumhyperoxyd mit der dreifachen Menge metallischen Kaliums.

Das Kaliumoxyd oder Kali ist die Grundlage der Kalium-Sauerstoffsalze. Es hat von allen Basen zu den Säuren die grösste Anziehung und neutralisirt dieselben am vollkommensten, so dass bei schwachen Säuren sogar die alkalische Reaction des Kali's vorherrscht. Die Kaliumsauerstoffsalze und die denselben entsprechenden Kaliumhaloidsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie sind feuerbeständig, wenn die Säure selbst nicht leicht zersetzbar ist. Sie sind meist in Wasser löslich; die Auflösung wird durch ätzendes und kohlensaures Natron nicht getrübt (Unterschied von den übrigen anorganischen Basen, Natron ausgenommen) und auch keine, rothes Lackmuspapier bläuende Dämpfe daraus entwickelt (Unterschied von den Ammoniumsalzen). Einige Kali- **Kaliumsalze.**

salze sind jedoch in Wasser nur in geringer Menge löslich, so das überchlo zweifach-wein- und traubensaure, das zweifach-kleesaure und das nitropicri Salz, daher auch nicht allzuverdünnte Lösungen von Kalisalzen durch Zusa genannten Säuren gefällt werden (Unterschied von Natriumsalzen).

Erkennung der Kaliumsalze.

Es gründet sich hierauf die Anwendung einer Auflösung von nitropic rem Natron, und ebenso auch die Anwendung einer kalt gesättigten Lösu saurem weinsauren Natron als Erkennungsmittel für in der 8—20fachen Wassers gelöste Kalisalze. Es entsteht mehr oder weniger schnell, je nac Grade der Verdünnung, mit ersterem Reagens ein gelber krystallinischer schlag von nitropicrinsaurem Kali, welches gegen 250 Th. kalten Wasse Auflösung bedarf, mit dem zweiten ein weisser krystallinischer Niederschl ebenfalls wenig löslichem sauren weinsauren Kali (Weinstein). Doch darf b sen Prüfungen die fragliche Flüssigkeit keine erhebliche Menge freier Mine enthalten, wodurch im ersten Falle Picrinsäure ausgefällt, im zweiten die von Weinstein verhindert werden könnte. So wird z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kali durch Weinsäure nicht gefällt. Man muss in solchen den grössten Theil der freien Mineralsäure vorher durch Natron abstu Beide Reagentien verhalten sich übrigens gegen Ammoniumsalze ziemlich cher Weise, daher vor deren Anwendung zur Erkennung von Kaliumsalz Abwesenheit von Ammoniumsalzen festgestellt werden muss. — Ausserdem in Lösungen von Kalisalzen (am besten nach vorgängigem Zusatze von Salzsäure, oder nachdem man dieselben in Chlorkalium übergeführt) noc Fällung statt beim Zusatz von Platinchlorid durch Bildung von besonders in geistiger Flüssigkeit sehr wenig löslichem Kalium-Platinchlorid ($KCl, PtCl^2$) rer Unterschied von Natrium-, nicht aber von Ammoniumsalzen), fern schwefelsaurer Thonerde durch Bildung eines krystallinischen Niederschlag schwefelsaurer Kali-Thonerde (Kalialaun), und endlich von Fluorkieselwass säure durch Bildung von fluorkieselsaurem Fluorkalium ($3KFl\,2SiFl^3$), w für sich geglüht in entweichende Fluorkieselsäure und zurückbleibendes Fl lium zerfällt. — Die im Mineralreiche vorkommenden und ebenso auch die lich dargestellten kalihaltigen Doppelsilicate (z. B. Feldspath, Glas) sind in Wasser ganz unlöslich, mehrentheils auch durch Säuren, Fluorwassersto ausgenommen, sehr schwierig angreifbar, daher man sich auch dieser letzt deren Aufschliessung bedient. — Wird eine kleine Probe eines Kaliumsal dem Oehre des Platindrahtes in die Löthrohrflamme gebracht, so nimmt die violette Färbung an, welche jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von durch die gelbe Färbung, wie sie das Natriumsalz hervorbringt, verdeck Betrachtet man diese Flamme aber durch ein blaues Glas (Kobaltglas), w die gelbe Farbe der Natronflamme nicht gesehen werden kann, so sieht ma lich die durch das Kaliumsalz bewirkte Färbung der Flamme. — Im Sp (vgl. § 248 Anm.) der Kaliumflamme sind zwei helle Linien wahrnehmbar, eine roth, die andere violett gefärbt ist. — Wird zu einer nickeloxydh Boraxperle etwas von einem Kaliumsalze zugefügt, so erscheint erstere be schmelzen blau gefärbt.

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Kali's ($KO = 47,2$) geschieht gew in der Form von Kalium-Platinchlorid ($KCl, PtCl^2 = 244,7$), folglich $\frac{244,7}{47,2} =$ als Divisor jedweder Quantität gewonnenen Kalium-Platinchlorids, um d sprechende Menge Kaliumoxyds kennen zu lernen. — Das Kaliumplatin hinterlässt beim Glühen metallisches Platin und Chlorkalium, welches durch ser von ersterem getrennt werden kann, so dass auf diese Weise aus a angehäuften Mengen von dem Niederschlage das Platin sich wieder ge lässt. Die Reduction wird sehr erleichtert, wenn man von Zeit zu Zeit ein chen Kleesäure in den Tiegel giebt.

Pharmaceutisch angewandte Kaliumverbindungen sind folg

1. Kaliumoxydhydrat.

$KOHO = 56{,}2.$

(Kalihydrat. Aetzkali. *Hydras kalicus. Kali hydricum s. causticum.*)

§ 198. Wenn kohlensaures Kali und Kalkhydrat in Gegenwart einer Bereitung des Aetzkalis.
reichenden Menge Wassers mit einander in Wechselwirkung gesetzt rden, so findet zwischen beiden eine Reaction statt; es entstehen kohsaurer Kalk, welcher als unlöslich niederfällt, und Kalihydrat, welches Auflösung übergeht, nämlich:

$$\overbrace{KOCO^2}^{\text{Kohlens. Kali.}} + \overbrace{CaOHO}^{\text{Kalkhydrat.}} + Aq. = \overbrace{CaOCO^2}^{\text{Kohlens. Kalk.}} + \overbrace{KOHO}^{\text{Kalihydrat.}} + Aq.$$

Man führt diese Operation am besten folgendermaassen aus: man erhitzt in n mehr tiefen als weiten blanken eisernen Kessel eine Auflösung von 4 Gewichtstheilen kohlensaurem Kali in der 15fachen Wassermenge bis zum Sieden trägt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Spatel 3 Th. h gebrannten Kalk, welchen man vorher durch allmäliges Uebergiessen mit dreifachen Menge Wasser sich in einen zarten Brei hat verwandeln lassen, älig ein, so dass das Sieden nicht unterbrochen wird. Man schöpft hierauf noch heisse Gemisch in einen vorher stark erwärmten irdenen Ballon oder, kleineren Quantitäten, in einen Glaskolben von angemessener Grösse, veresst das Gefäss mit nasser Blase und lässt absetzen. Nach Verlauf von nd mehreren Stunden lässt man mittelst eines Glashebers (vgl. S. 101) die Flüssigkeit in den wohl gereinigten Kessel ablaufen und kocht bei raschem r ein, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe ein spec. Gew. = 1,34 t, oder, was dasselbe ist, bis 4 Unzen davon ein Glas füllen, das 3 Unzen llirtes Wasser fasst. Man giesst nun die Lauge noch heiss in eine vorher s erwärmte Porcellanmensur oder einen eisernen Topf von passender Grösse, eckt das Gefäss mit einer erwärmten Glasplatte und lässt so weit erkalten, die Flüssigkeit ohne Gefahr in eine oder mehrere erwärmte Flaschen abgeen werden kann, welche gut verschlossen durch einige Tage an einem kühlen hingestellt werden, damit die in der Lauge noch enthaltenen fremden Salze wefelsaures Kali, Chlorkalium) möglichst vollständig herauskrystallisiren. Nach lauf dieser Zeit lässt man die abgeklärte Flüssigkeit, welche in diesem Zude der Concentration sehr nahe $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Kalihydrat in Auflösung hält und **Aetzkaliflüssigkeit, Aetzkalilauge**, *Liquor Kali hydrici s. cau-* Aetzkaliflüssigkeit.
, Kali hydricum solutum genannt wird, mittelst eines Glashebers in das dazu timmte Gefäss abfliessen und verschliesst dieses mit einem eingeriebenen Glaspsel, welchen man vor dem Einsetzen mit Paraffin überzieht.

Auf den in dem Ballon zurückgebliebenen kohlensauren Kalk wird Wasser gegossen, Ganze gut umgeschüttelt und wieder absetzen gelassen. Diese verdünnte Lauge kann weder bis zur nächsten Bereitung aufbewahrt und als Lösungswasser benutzt werden, r man verbraucht sie zu irgend einem andern schicklichen Zwecke.

Behufs der Gewinnung trockenen Aetzkalis wird eine beliebige Menge von vorerwähnten Lauge in einem silbernen Kessel bei raschem Feuer eingekocht, etwas davon beim Auftröpfeln auf kaltes Porcellan erstarrt. Wenn dieser tpunkt eingetreten, nimmt man den Kessel vom Feuer, setzt ihn auf einen ohkranz und rührt mit einem silbernen Spatel so lange, bis der Inhalt zu einem ben Pulver erstarrt ist, welches man sogleich in das bereitstehende Aufnahmeäss füllt und vor dem Zutritte der Luft wohl verwahrt. Das Präparat führt *Kali causticum siccum.*
dieser Form den Namen ***Kali hydricum s. causticum siccum*** und enthält h gegen 23 % Krystallwasser. Die Krystalle, welche sich aus einer sehr contrirten Lösung bei starker Abkühlung ausscheiden, enthalten 4 Aeq. ($39\frac{1}{2}$ %) stallwasser.

Kali causticum fusum.

Fig. 116.



Wird das Einkochen weiter fo
bis weisse ätzende Dämpfe aus d
lichen feuerigflüssigen Masse auf
beginnen, so ist alles Krystallwa
wichen und die Dämpfe sind nur re
hydrat. Die flüssige Masse wird
Hülfe einer mit einem Ausguss v
silbernen Kelle ausgeschöpft und
etwas erwärmte Form (Fig. 116) v
tem Eisen, ähnlich den Höllenste
allmälig ausgegossen. Die erstarr
werden sogleich in das bereit ste
wärmte Gefäss gebracht und dieses
verschlossen. Das also geformte
führt den Namen *Kali hydricum*
cum fusum s. in baculis, früh
causticus Chirurgorum. Es ent
Hydratwasser, welches durch Hi
ausgetrieben werden kann.

Eigenschaften des Aetzkalis.

§ 199. Das eingetrocknete Aetzkali ist ein weisses, kr
höchst hygroskopisches Pulver; das geschmolzene bildet spröd
Stängelchen von der Dicke eines starken Federkiels. Erhitzt
das erstere zunächst in seinem Krystallwasser, verliert dieses
kommt endlich in höherer Temperatur in feuerigen Fluss und s
Rothglühhitze weisse ätzende Dämpfe aus. An der Luft zieh
leicht Feuchtigkeit und Kohlensäure an und zerfliessen endlic
Aetzkali ist in Wasser unter starker Erwärmung (besonders das g
zene) reichlich löslich, ebenso in Weingeist, wenig in Aeth
weingeistige Lösung ist unter dem Namen *Tinctura kalina**)
sie nimmt mit der Zeit eine braunrothe Farbe an in Folge einer
gen zersetzenden Einwirkung des alkalischen Oxyds auf den W
unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, wodurch neben E
Ameisensäure auch Aldehydharz gebildet wird, welches eben die
bewirkt. Im reinsten Zustande besteht das Kalihydrat aus 84 Ka
und 16 Wasser. Die officinellen Präparate enthalten aber stets
oder geringere Mengen fremder Substanzen, nämlich Chlorkalium, p
saures, kohlensaures und kieselsaures Kali, Thonerde, Eisen- u
ganoxyd, welche aus den zur Darstellung verwandten Materialien
ren und für deren arzneiliche Anwendung, wenn sie nicht in all
Menge sich vorfinden, ohne Nachtheil sind. Diese Präparate si
auch nicht ohne Trübung mit Weingeist mischbar oder in Wein
lich. Je geringer aber dabei der Niederschlag oder der Rückstan
reiner sind dieselben. Da schwefelsaures Kali und ebenso Kali
centrirter Kalilösung unlöslich sind, so kann eine klare concentri
lauge und ebenso ein mittelst solcher gewonnenes Aetzkali die
nicht enthalten.

Officinelles Aetzkali ist nicht chemisch rein.

Tinctura Antimonii acris.

*) Diese Tinctur führte ehemals den Namen *Tinctura Antimonii acris*. Behufs
tung wurde eine Mischung aus 4 Th. Antimonmetall und 8 Th. Salpeter verpufft,
eine Stunde lang im Glühen erhalten, der Rückstand nach dem Erkalten fein ge
mit 12 Th. höchst rectificirtem Weingeiste digerirt. Die erhaltene Tinctur enthiel
liche Mengen Aetzkalis, Spuren von salpeterigsaurem und antimonsaurem Kali; na
Aufbewahrung verschwinden auch diese letzteren Salze, und es findet sich darin
Spiessglanz mehr vor.

Gereinigtes Aetzkali.

Die Löslichkeit des Aetzkalis in Weingeist verbunden mit der Unlöslichkeit oder doch sehr geringen Löslichkeit der oben genannten möglichen Verunreinigung desselben in diesem Lösungsmittel kann übrigens mit grossem Vortheile zur Gewinnung eines reinern Präparats benutzt werden. Zu diesem Behufe wägt man in einer passenden Flasche 3—4 Th. reinen höchst rectificirten Weingeist ab, schüttet 1 Th. von dem zur Trockene verdampften pulverigen Aetzkali hinzu, verstopft die Flasche mit einem passenden Stöpsel, befördert durch Umschütteln die Lösung und lässt dann die Mischung ruhig stehen, bis dieselbe sich in zwei Schichten gesondert hat. Die obere Schicht ist eine Lösung von Kalihydrat in Weingeist, mit einem geringen Rückhalt von Chlorkalium und kieselsaurem Kali, die untere ist eine wässerige Lösung von kohlensaurem Kali, kieselsaurem Kali, Chlorkalium u. s. w. Mittelst eines Hebers wird die obere Schicht, nachdem dieselbe sich vollkommen geklärt, in einen Destillirkolben abgelassen, $^{2}/_{3}$ des Weingeistes abdestillirt und die Verdampfung endlich in einer Silberschale vollendet, wobei man zuletzt durch stärkeres Erhitzen die Masse zum feurigflüssigen Flusse bringt und endlich nach einiger Abkühlung und vorsichtigem Hinwegschieben der aufschwimmenden kohligen Haut in die obige Form oder auf eine blanke eiserne Platte ausgiesst. Das während der Operation wieder erzeugte kohlensaure Kali, welches in dem feurig-flüssigen Kalihydrat unlöslich ist, bleibt zurück.

Vollkommen chemischreines Aetzkali kann man nur mit Anwendung chemischreinen kohlensauren Kalis und reinen Aetzkalks (gebrannter Marmor oder Kalkspath), oder von schwefelsaurem Kali und Aetzbaryt gewinnen; doch ist auch hier eine Einmengung von etwas kohlensaurem Kali, durch Anziehung von Kohlensäure aus der Luft, während des Einkochens und Aufbewahrens veranlasst, kaum zu vermeiden.

Chemisches Verhalten des Kalihydrats.

Das Kalihydrat zerlegt die Ammoniumsalze, die Salze der Erd- und der Schwermetalle, indem es der Säuren sich bemächtigt und die Basen ausscheidet, während einige sich in einem Uebermaasse desselben lösen (Thonerde, Zink-, Zinn- und Bleioxyd); es neutralisirt die Säuren und sauren Salze, ohne damit aufzubrausen; es löst Schwefel auf unter Bildung von Schwefelkalium und unterschwefeligsaurem Salze, Chlor, Iod und Brom unter Bildung von Chlor-, Iod- und Bromkalium und von chlor-, iod- und bromsaurem Kali. Auch Phosphor wird beim Kochen mit einer concentrirten Kalilösung aufgenommen unter Erzeugung von unterphosphorigsaurem und phosphorsaurem Kali und Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase, dem aber auch freies Wasserstoffgas beigemengt ist. Einige Schwermetalle, so Zink und Zinn, zerlegen in Berührung mit einer Kalilösung das Wasser und verwandeln sich in Oxyde, welche von der Lauge gelöst werden; gleichzeitig wird reines Wasserstoffgas entwickelt. Andere Metalle werden dadurch disponirt, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, wodurch ebenfalls Oxyd entsteht, welches vom Kali als Oxydhydrat aufgenommen wird (Kupfer). Dagegen wird Eisen, das sich in feuchter Luft so leicht oxydirt, in Berührung mit Kalilauge vor Oxydation geschützt; doch nimmt Kalihydrat, wenn es in sehr concentrirter Lösung in Eisen eingekocht oder geschmolzen wird, Eisenoxyd auf, daher die nothwendige Anwendung von silbernen Gefässen bei Darstellung trockenen Aetzkalis. — Auf organische Substanzen wirkt Kalilösung höchst kräftig ein; sie verändert die Pflanzenfarben, färbt Abkochungen von Vegetabilien dunkler und ertheilt denselben einen widerlichen, laugenhaften Geruch; sie verhindert die Coagulation des Eiweisses und des Blutes, fällt weder Gallerte noch Milch. Viele organische Stoffe, sowohl vegetabilischen als thierischen Ursprungs, welche an und für sich im Wasser unlöslich sind, werden davon gelöst, erleiden aber dabei in

den meisten Fällen eine innere Entmischung und werden in and Verbindungen von entschieden saurem Charakter umgewandelt (Mehrzahl der Fettstoffe), wie denn überhaupt die Anforderung n chemischen Gegensatze sich bei keinem Körper so kräftig äussert dem Kali und den alkalischen Oxyden überhaupt, und es beruhen die meisten und die wichtigsten Anwendungen des Kali's in vielen der Technik und Industrie, ebenso auch dessen zerstörende Ein auf alles Lebende. Bei innerem Genuss ist die schnelle Anwend mit Wasser emulsionartig gemischter Oelsäure, oder in deren E lung eines Gemisches aus Oel und Bittersalzlösung das zweckm Gegenmittel.

Erkennung des Kalihydrats.

§ 200. **Man erkennt das Aetzkali als solches an folgendem Verhalte**

Es wird von Wasser leicht zu einer mehr oder weniger klaren Fl gelöst, welche die Finger schlüpfrig macht, auch bei grosser Verdünnung V saft grünt, Curcumapapier bräunt, rothes Lackmuspapier bläut.

Dieselbe Lösung bringt in einer Auflösung von salpetersaurem Sil einen hellbraunen, beim Erwärmen schwarzen Niederschlag hervor, welche weiteren Zusatz der Kalilösung nicht verschwindet. — In einer verdünnt lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd erzeugt Kalilösung einen weissen schlag (Zinkoxydhydrat), welcher bei weiterem Zusatze der alkalischen verschwindet, beim Zusatze von Schwefelammonium wieder zum Vorschein (Schwefelzink). Alle diese Eigenthümlichkeiten kommen übrigens auch de natronlösung zu. Wird aber zu etwas von der wässerigen alkalischen Weinsäure (in der 6—8fachen Menge Wasser aufgelöst) zunächst bis zur N sation und darauf abermals eine gleiche Portion zugefügt — so entsteht be lösung (nicht aber bei Natronlösung) bald oder nach kurzer Zeit ein krystalli Niederschlag von saurem weinsauren Kali (Weinstein).

Prüfung auf Reinheit.

Die hinreichende Reinheit des officinellen Kalihydrats ergiebt sich:

a. wenn beim Uebergiessen mit der doppelten Menge Wasser die Au ohne erheblichen Rückstand erfolgt, und die Lösung beim Zusatze der vier Menge höchstrectificirten Weingeistes einen nur geringen krystallinischen flüssigen Niederschlag giebt — gegenfalls enthält das Präparat grössere M fremder Stoffe (kohlensaures, schwefelsaures, kieselsaures und salpetersaures Chlorkalium), als zulässig;

b. wenn eine klar filtrirte Lösung in der 10fachen Wassermenge wede noch nach dem Ansäuern mit reiner Salzsäure durch Schwefelwasserstoff irge getrübt wird.

Verhalten chemisch reinen Aetzkalis gegen Reagentien.

Chemisch reines Aetzkali muss sich in der doppelten Menge Wassers vollkommen klar lösen, auch darf die Lösung beim Eintröpfeln i doppelten Menge höchstrectificirten Weingeistes keine Trübung erleiden. B weiterer Prüfung wird der übrige Theil der wässerigen Lösung mit reiner S tersäure bis zum geringen Vorwalten der Säure versetzt, die Flüssigkeit hi in einer Platinschaale verdunsten gelassen und der Rückstand mit destill Wasser aufgenommen — es darf nichts Ungelöstes (Kieselsäure) zurückble Die klare oder klar filtrirte Lösung wird nun portionweise mit Salmiakgeis Thonerde, mit Höllensteinlösung auf Chlorkalium, mit Chlorbaryumlösung Schwefelsäure geprüft — in keinem Falle darf eine Trübung entstehen.

Behufs der speciellen Prüfung auf Salpeter, welcher zuweilen dem schme den Kalihydrat zugesetzt wird, um die färbenden organischen Einmengu schneller zu zerstören, und auf Iodkalium, welches nach Städler's Angab manchen Kalisorten nicht selten vorkommen soll, verfährt man folgendermaas Man löst 100 Grane oder 6 Gramme von dem fraglichen Aetzkali in einer kle Porcellanschaale in etwas reinem Wasser auf, fügt verdünnte reine Schwefels

…llig hinzu, bis die Mischung nur noch schwach, aber doch noch deutlich alka- …n reagirt, und lässt dann zur Trockene verdunsten. Den trockenen Rückstand …eibt man in der Schaale zu feinem Pulver, fügt sodann 200 Grane oder Gramme höchstrectificirten Weingeist hinzu, giesst das Ganze in ein Filter, …t die Flüssigkeit in ein Becherglas abfliessen und süsst den salzigen Rückstand Filter noch mit etwas Weingeist aus. Zur Prüfung auf Salpeter (a) wird der …ige Inhalt des Filters, zur Prüfung auf Iod (b) das weingeistige Filtrat ver…ndt. Prüfung auf Salpeter

a. Der im Filter zurückgebliebene salzige Rückstand wird durch Uebergiessen des Filters mit heissem Wasser aufgenommen, das in ein Schälchen abgeflossene Filtrat, um den anhängenden Weingeist zu entfernen, abermals eingetrocknet, darauf zu Pulver zerrieben und dieses mit der mehrfachen Menge einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, welcher man etwas verdünnte Schwefelsäure zugefügt, um die alkalische Reaction des Salzrückstandes zu beseitigen, gemischt. Die Mischung wird absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit in ein Kelchglas abgegossen und schliesslich reine concentrirte Schwefelsäure behutsam einfliessen gelassen — bei Anwesenheit von Salpetersäure zeigt sich sofort an der Scheidegränze beider Flüssigkeiten eine farbige Zone.

b. Das weingeistige Filtrat wird verdunsten gelassen, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, in einen Reagircylinder gegossen, dann, unter jedesmaligem Umschütteln, zunächst ein wenig verdünnte Eisenchloridlösung, hierauf Chloroform und endlich etwas Wasser zugefügt. Wenn Iod vorhanden, so ist es durch das Eisenchlorid frei gemacht und darauf vom Chloroform aufgenommen worden, welches nun in Folge dessen mehr oder weniger roth gefärbt erscheint. und Iod.

2. Kohlensaures Kali.

$KO\,CO^2 = 69{,}2.$

(Kali carbonicum s. Carbonas kalicus.)

§ 201. Das **kohlensaure Kali** kommt im Handel und in den …ficinen in drei verschiedenen Zuständen vor, nämlich:

a) Rohes kohlensaures Kali oder Potasche.

(Kali carbonicum crudum. Cineres clavellati.)

Ueber die Gewinnung der Potasche vergl. S. 410. So wie sie im …andel vorkommt, erscheint die Potasche in Gestalt von trockenen festen …tücken von weisser Farbe, zuweilen durch Mangansäuregehalt etwas …äulich gefärbt. Ein Bruchstückchen davon auf dem Oehre des Platin…rahts in die Weingeistflamme gehalten oder besser in der äussern Spitze …er Löthrohrflamme erhitzt, ertheilt dieser eine violette Färbung. In lose …erschlossenen Gefässen aufbewahrt wird die Potasche feucht und zerfliesst …ndlich zu einer trüben Flüssigkeit. Letzteres geschieht besonders schnell, …enn sie mit der doppelten Menge Wasser übergossen wird. Die trübe …lüssigkeit reagirt stark alkalisch und braust beim Zusatze einer Säure …tark auf. Wird etwas von der trüben Mischung filtrirt, darauf zunächst …rch allmäliges Hinzufügen von einer wässerigen Lösung von Weinsäure …utralisirt und hierauf noch eine gleiche Portion Weinsäurelösung hinzu…mischt, so entsteht bald oder nach kurzer Weile ein krystallinischer …ederschlag (Weinstein). Die Potasche besteht zu 70—80 % und wohl …ch darüber aus kohlensaurem Kali, das übrige wird von fremden Stof… (besonders schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Kieselsäure) ausge- Potasche.

macht. Unmittelbar wird die Potasche zu arzneilichen Zwecken
angewandt, und in pharmaceutischen Laboratorien nur zur Gewinnun
nachfolgenden Salzes benutzt; in der Technik dagegen vertritt si
stens das letztere und ist ihre Anwendung sehr gross und mannig
Bei den allermeisten dieser Anwendungen wird aber ihre Wirks
wesentlich durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kali bedingt, dal
auch für die Consumenten besonders wichtig ist, diesen bei dem A
festzustellen.

Quantitative Prüfung der Potasche.

Solche Fesstellung kann annähernd genau folgendermaassen geschehen
wägt in einem Becherglase 216 Grane (oder 216 Decigramme officinelle rei
petersäure von 25 % Säuregehalt (1,180 spec. Gew. bei + 15° C.) ab, ve
dieselbe mit ungefähr doppelt so viel Wasser, erwärmt und fügt von einer
wogenen Menge der vorher fein zerriebenen und scharf getrockneten Po
nachdem man sich von der Abwesenheit kohlensaurer Erden (Kalk, Ma
darin überzeugt (daher besser von einer in bekannten Verhältnissen ber
und filtrirten Lösung derselben), in kleinen Portionen und unter Umrühr
einem Glasstabe so lange zu, bis blaues Lackmuspapier mit dem Rührsta
rührt nicht mehr geröthet wird. Man wägt hiera
viel von der Potasche oder deren Lösung zu
Zwecke erforderlich gewesen, und berechnet als de
halt an kohlensaurem Kali 69 Grane (oder 69 Decig
denn soviel kohlensaures Kali ist in der That noth
um 216 Gewichtstheile der erwähnten Salpetersä
neutralisiren.

Fig. 117.



Anderweitige Prüfung durch Kleesäure.

Anstatt der angegebenen Salpetersäure kann m
chem Erfolge auch eine Lösung von unverwitterter
krystallisirter Kleesäure, welche in 1000 Gewichts
91 Gewichtstheile von dieser Säure enthält, benutz
den; nur ist es besser, hier in umgekehrter Weise
fahren. Man wägt von der fraglichen Potasche 100
(oder 100 Decigrmm.) ab, zerrührt diese in einem Bech
mit etwas heissem Wasser und fügt nun von der ge
Säurelösung unter Umrühren zu, bis die Mischung au
betupftes blaues Lackmuspapier schwach sauer reagirt.
wichtsth. verbrauchter Säurelösung entsprechen genau 1 Ge
theil reinen kohlensauren Kali's. — Hat man volum
Geräthe zur Verfügung (hier einen Literkolben = 100
Fig. 117 und eine in ganze und halbe C.-C. getheilte
Fig. 118), so ist die Ausführung dieser und ähnlicher Pr
noch viel bequemer als in der vorstehenden Weise. 10
einer Kleesäurelösung, welche in 1000 C.-C. $45\frac{1}{2}$
(= 455 Decigrmm.) reine krystallisirte Kleesäure enthäl
tralisiren genau 50 Decigrmm. reines kohlensaures Kal
man daher 50 Decigrmm. (oder 5 Grmm.) von der fra
Potasche mit Wasser zerrührt und erwärmt, und füg
von der Säure so lange hinzu, bis eine schwache saure R
sich kund giebt, so entspricht je 1 C.-C. dieser letz
$\frac{1}{2}$ Decigrmm. (also 1 %) kohlensauren Kali's.

Fig. 118.



Anm. Vorstehende Berechnungen sind übrigens nur dann
wenn die säureneutralisirende Wirksamkeit der fraglichen P
ausschliesslich durch kohlensaures Kali bedingt wird, nicht abe
ausserdem eine erhebliche Menge kohlensaures Natron in der P
sich vorfindet, wie es gegenwärtig so häufig der Fall ist. Sol
halt an kohlensaurem Natron wird am besten mittelst des Lö
erkannt und schliesst eine derartige Potasche von jeder phar
schen Anwendung aus. (Die quantitative Prüfung solcher natron
Potasche betreffend, vgl.: Anweisung zur Prüfung der chemischen Arznei
u. s. w. [1866] S. 144.)

b) Gereinigtes kohlensaures Kali.

(Kali carbonicum depuratum.)

Einmal gereinigtes kohlensaures Kali.

Man übergiesst in einem Gefässe eine beliebige Menge gute Potasche, worin mittelst des Löthrohrs ein erheblicher Gehalt an Natron nicht wahrgenommen werden kann, mit anderthalbmal soviel Wasser, rührt mit einem eisernen Spatel wohl um, bis Alles zu einem gleichförmigen dünnen Brei zerflossen ist, und lässt dann die Nacht über ruhig stehen. Die klare Flüssigkeit wird mittelst einer heberförmigen, in einem stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre klar abgelassen, der grösstentheils aus schwefelsaurem Kali bestehende Rückstand aber auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gegossen und gut abfliessen gelassen. Die vereinigten, durch längeres Stehen geklärten Flüssigkeiten werden durch weisses Fliesspapier filtrirt. Das Filtrat wird in einem blanken eisernen Kessel bis zur Trockene verdampft, wobei zuletzt mit einem eisernen Spatel fortdauernd umgerührt werden muss. Das trockene Salz wird noch warm in die dafür bestimmten etwas erwärmten Gefässe gefüllt und mit dem Namen einmal gereinigte Potasche (*Kali carbonicum semel depuratum*) bezeichnet. Es ist zu gewissen pharmaceutischen Zwecken, so zur Bereitung der zu Bädern bestimmten Schwefelleber, hinreichend rein.

Zweimal gereinigtes kohlensaures Kali.

Um ein noch reineres Präparat zu gewinnen, übergiesst man in einem blanken eisernen Gefässe oder in einer Porcellanschaale eine beliebige Menge von diesem einmal gereinigten kohlensauren Kali mit reichlich gleichviel Wasser, rührt bis zur Lösung um, giesst in eine passende Flasche über, lässt durch 24 Stunden und darüber ruhig stehen und filtrirt endlich durch weisses Fliesspapier. Man lässt das Filtrat in einer Porcellanschaale im Sandbade oder in einem blanken eisernen Kessel über freiem Feuer ohne Aufkochen so weit verdunsten, bis sich eine starke Salzhaut gebildet, und lässt dann das Gefäss möglichst langsam erkalten. Nach Verlauf von 24 Stunden und darüber giesst man die Lauge von den gebildeten Krystallen ($KO\,CO^2 2HO$) ab, wiederholt mit der Lauge dieselbe Operation noch ein- oder zweimal, vereinigt endlich die gesammten Krystalle in einem grossen Verdrängungstrichter, lässt die Lauge gut abfliessen und wäscht dann die Krystalle durch Aufgeben von etwas eiskaltem destillirten Wasser ab. Man bringt dieselbe hierauf in die tarirte Porcellanschaale zurück, löst sie in gleich viel destillirtem Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat in einer umstrickten Porcellanschaale oder in einer Silberschaale über freiem Feuer unter fortdauerndem Umrühren bis zur staubigen Trockene verdampfen. —

Das also gewonnene Präparat (*Kali carbonicum bis depuratum*) stellt ein blendend weisses grobes Pulver dar, welches vollkommen frei ist von schwefelsaurem Kali, höchstens 1 % Chlorkalium und nur Spuren von Kieselsäure enthält und allen arzneilichen und pharmaceutischen Anforderungen vollkommen genügt. Der Gehalt an Chlorkalium fällt noch viel geringer aus, wenn man die Operation Winterszeit ausführt und die concentrirte Lösung der Krystalle vor dem Filtriren längere Zeit einer starken Frostkälte aussetzt, wobei der grösste Theil des Chlorkaliums krystallinisch sich abscheidet.

Anm. Die von dem krystallisirten kohlensauren Kali abgegossene und abgeflossene Mutterlauge, welche sehr reich ist an Kieselsäure, kann in einem eisernen Kessel zur Trockene verdampft und das gewonnene trockene Salz unbedenklich zur Bereitung von roher Schwefelleber verwandt werden, welche auf diese Weise noch reiner ausfällt, als die durch unmittelbare Anwendung von roher Potasche gewonnene.

Kohlensaures Kali aus Weinstein.

Das durch Glühen von gereinigtem Weinsteine (österreich. Pharmacopöe) oder durch Verpuffen eines Gemisches von 2 Th. gereinigtem Weinstein und 1 Th. gereinigtem Salpeter (preuss. Pharmacopöe Ed. VI.) bereitete sogenannte reine kohlensaure Kali (*Kali carbonicum purum e Tartaro*, ehemals *Sal Tartari*) ist weit kostspieliger als das vorhergehende Präparat, darum aber doch nicht reiner. Dies ist besonders mit dem letzteren der Fall, indem bei der Verpuffung der Stickstoff der Salpetersäure zur Bildung einer nicht unbedeutenden Menge von Cyankalium und cyansaurem Kali Veranlassung giebt, und wird die Lauge in

einem eisernen Kessel verdunstet, so ruft das Cyankalium die Entstehung von Cyaneisenkalium hervor, welches sich dann nicht mehr entfernen lässt. Geschieht das Eindampfen in einer Porcellanschaale, so findet solche Bildung allerdings nicht statt, sondern es geht in diesem Falle das Cyankalium in Ammoniak und ameisensaures Kali (nämlich $KC^2N + 4HO = NH^3 + KO,C^2HO^3$), das cyansaure Kali in kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniumoxyd (nämlich $KO,C^2NO + 4HO = KOCO^2 + NH^4O,CO^2$) über, daher auch der starke Geruch nach Ammoniak, welcher dabei wahrgenommen wird. Ausserdem kann auch leicht ein Theil des Salpeters unzersetzt zurückbleiben, wenn nach geschehener Verpuffung das Glühen nicht noch eine Zeitlang unterhalten wird, und selten dürfte auch Chlorkalium ganz fehlen.

c) Reines kohlensaures Kali.

(Kali carbonicum purissimum.)

Chemisch reines kohlensaures Kali.

Chemisch reines kohlensaures Kali stellt man sich folgendermaasen dar: Eine beliebige Menge zweimal gereinigtes kohlensaures Kali wird in der doppelten Menge reinen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und mit einer ebenfalls filtrirten Lösung von umkrystallisirter käuflicher Kleesäure neutralisirt. Man lässt die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen, filtrirt abermals und verdampft zur Krystallisation. Das gewonnene neutrale kleesaure Kali wird in drei Theilen reinen Wassers gelöst und zu dieser Lösung auf 12 Th. gelösten Salzes 8 Th. in der doppelten Menge heissen Wassers gelöste Kleesäure zugefügt. Man lässt die Mischung unter zuweiligem Umrühren erkalten, sammelt das abgeschiedene zweifach-kleesaure Kali in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen wird, lässt gut abtropfen, giesst den Trichter von Neuem mit kaltem destillirten Wasser voll, lässt abtropfen und prüft das zuletzt Abtropfende mit verdünnter Höllensteinlösung. Sollte noch eine Trübung stattfinden, welche durch Zusatz von etwas Salpetersäure nicht verschwindet, so wiederholt man das Aussüssen mit destillirtem Wasser noch einmal. Man lässt hierauf das Salz trocken werden und verwandelt es endlich in kohlensaures Kali durch allmäliges Eintragen in einen glühenden Silber- oder Platintiegel. Der Rückstand ist durch etwas Kohle graulich gefärbt. Durch Auflösen in destillirtem Wasser, Filtriren und Verdampfen des Filtrats in einer silbernen Schaale erhält man ein blendend weisses Salz.

Auch aus dem gegenwärtig im Handel zu billigem Preise vorkommenden und auch leicht selbst zu bereitenden zweifach-kohlensauren Kali lässt sich leicht ein sehr reines einfach-kohlensaures Kali gewinnen. Zu diesem Behufe verwandelt man das erstere Salz in ein grobes Pulver, bringt dieses in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung man innerhalb durch einige grobe Krystalle, ausserhalb durch einen Kork fest verschlossen hat, und übergiesst das Salzpulver mit destillirtem Wasser, so dass dieses ein wenig darüber steht; nach 24 Stunden nimmt man den Kork hinweg und lässt abfliessen. Man giesst noch einmal wenig eiskaltes Wasser auf und lässt abermals abfliessen. Etwas von dem zuletzt Abfliessenden wird mit reiner Salpetersäure übersättigt und mit Silberlösung geprüft. Bleibt die Probe ungetrübt, so ist das Salz rein. Es wird in die doppelte Menge in einem silbernen Kessel oder einer umstrickten Porcellanschaale bis zum Sieden erhitzten reinen Wassers portionsweise eingetragen und die also gewonnene Lösung einfach-kohlensauren Kalis bei Siedehitze zur Trockene verdunstet. — Das Verdrängungswasser enthält nebst zweifach-kohlensaurem Kali geringe Mengen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und nicht selten auch von unterschwefligsaurem Kali. Man kann es in einem eisernen Kessel über freiem Feuer zur Trockene verdunsten und zur Bereitung von Schwefelleber verwenden.

Eigenschaften des kohlensauren Kalis.

§ 202. Das vollkommen ausgetrocknete einfach-kohlensaure Kali besteht in 100 Th. aus 68,2 Kali und 31,8 Kohlensäure, das krystallisirte enthält 2 Aeq. oder 20 % Wasser; das bis zur Trockene verdunstete kann noch 12—16 % Wasser enthalten, ohne feucht zu erscheinen. A

der Luft zieht es Feuchtigkeit und etwas Kohlensäure an und zerfliesst endlich (*Oleum Tartari per deliquium*). Es löst sich in gleichviel Wasser, nicht in starkem Weingeist. Die wässerige Lösung ist farblos, schmeckt scharf laugenhaft, braust mit Säure stark auf, bräunt Curcumapapier und färbt Veilchensaft grün, trübt Silberlösung weiss (Unterschied vom Aetzkali). Eine Auflösung von kohlensaurem Kali in Wasser von 1,33 spec. Gew. ist unter dem Namen *Liquor Kali carbonici, Kali carbonicum solutum* officinell und enthält sehr nahe $^1/_3$ wasserleeres Salz. Die concentrirteste Lösung enthält 51 % Salz, besitzt bei 15° C. ein spec. Gew. = 1,557 und siedet bei 113°. Die siedend gesättigte Lösung enthält 68 % Salz und ihre Temperatur ist 135° (Legrand).

Man erkennt das kohlensaure Kali als solches am äussern Ansehen, an der violetten Färbung der Flamme, wenn etwas davon auf dem Oehre des Platindrahts in die Weingeistflamme gehalten oder diese letztere mittelst des Löthrohrs darauf gerichtet wird, ferner an der leichten Löslichkeit in wenig mehr als gleich viel Wasser, dem Verhalten dieser Lösung gegen Reagenspapiere und Silberoxydlösung und dem starken Aufbrausen und gleichzeitig entstehendem krystallinischen Niederschlage beim Zusatze von aufgelöster Weinsäure in Uebermaass. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Wasser, Essigsäure und Schwefelwasserstoff. Erkennung und Prüfung des kohlensauren Kali's.

Mit reichlich gleich viel Wasser muss es eine klare Lösung geben — Abwesenheit von zweifach-kohlensaurem Salze; die wässerige Lösung darf bei allmäligem Zusatze von concentrirtem Essig bis zur sauren Reaction keine Trübung erleiden — gegenfalls ist der Gehalt an Kieselsäure nicht ganz unbedeutend; die essigsaure Flüssigkeit, welche entweder klar geblieben oder klar filtrirt worden, darf beim Vermischen mit dem doppelten Volum und mehr Schwefelwasserstoffwasser weder Trübung noch Fällung erleiden.

Chemisch reines kohlensaures Kali giebt mit destillirtem Wasser eine vollkommen klare Lösung, welche nach Uebersättigung mit officineller reiner Salpetersäure durch Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von salpetersaurem Baryt nicht getrübt wird. Die speciellen Prüfungen auf Kieselsäure, Salpetersäure und auf Iod können in ähnlicher Weise, wie beim Kalihydrat angegeben, ausgeführt werden.

3. Zweifach-kohlensaures Kali.

$KOHO2CO^2 = 100{,}2.$

(Kali carbonicum acidulum s. bicarbonicum, Bicarbonas kalicus.)

§ 203. a) Man leitet das bei der Darstellung von essigsaurem Kali sich entwickelnde Kohlensäuregas unter Anwendung einer zweckmässigen Vorrichtung die S. 422 beigegebene Figur 119 stellt die Zusammenstellung einer solchen Vorrichtung dar. Die Flasche *A* enthält eine Auflösung von kohlensaurem Kali in 2 Th. Wasser, *B* enthält concentrirten Essig, *C* endlich das zu neutralisirende kohlensaure Kali. Nachdem der Apparat zusammengesetzt, bewirkt man durch Blasen in *a* das Ueberfliessen der alkalischen Flüssigkeit; *b* ist bei *c* in eine feine Spitze ausgezogen, damit das Herabfliessen der alkalischen Flüssigkeit nur in einem feinen Strahle stattfinde, auch muss, wie sich von selbst versteht, der äussere verticale Schenkel der Röhre *b* etwas länger sein, als der innere, endlich besteht die Röhre *d* aus zwei Stücken, um derselben eine hinreichende Beweglichkeit zu verleihen und sie dadurch beim Umschütteln von *C* vor dem Zerbrechen zu schützen) in eine Auflösung von zweimal gereinigtem kohlensauren Kali in der fünffachen Menge Wassers. Das diese letztere Lösung enthaltende Gefäss wird in ein anderes, Wasser von 30—35° Temperatur enthaltendes Gefäss gestellt. Zweifach kohlensaures Kali.

Bereitung von zweifach-kohlensaurem Kali.

Es hat dies zum Zwecke, durch Erwärmung die Absorption des Kohlensäuregases zu begünstigen und die Bildung von Krystallen, wodurch das Gasableitungsrohr sich leicht verstopfen könnte, zu verhindern. Sobald die Kohlensäureentwickelung

Fig. 119.



vollendet (auf 2 Th. mit Essigsäure zu neutralisirenden Kali's nimmt man in Berücksichtigung, dass ein Theil Kohlensäure unabsorbirt entweicht, nur 1 Th. in 5 Th. Wasser gelöstes kohlensaures Kali), wird der Apparat auseinandergenommen, die alkalische Flüssigkeit, wenn nöthig, filtrirt, dann in einer Porcellanschaale im Wasserbade bis auf etwa die Hälfte verdunstet und endlich an einen kalten Ort, daher am besten zur Winterszeit, zum Krystallisiren hingestellt. Mit der von den gebildeten Krystallen abgegossenen Mutterlauge kann die Operation des Verdunstens und Erkaltenlassens noch einmal wiederholt werden. Die gesammten Krystalle lässt man in einem Verdrängungstrichter gut abfliessen, spült sie mit etwas eiskaltem destillirten Wasser ab und lässt sie endlich über weissem Fliesspapier ausgebreitet an einem mässig warmen Orte trocken werden. Die mit dem Aussüsswasser vereinigte letzte Mutterlauge liefert, in einer porcellanenen oder silbernen Schaale bis zur staubigen Trockne verdunstet, den Rest des Salzes als einfach-kohlensaures Kali zurück.

Anderweitige Bereitung von zweifach-kohlensaurem Kali.

b) Man löst 1 Th. zweifach-gereinigtes kohlensaures Kali in 2 Th. Wasser, filtrirt, wenn nöthig, die Auflösung, giesst dieselbe in einen Kolben von passender Grösse, schüttet $^1/_2$ Th. officinelles kohlensaures Ammoniumoxyd in haselnussgrossen Stücken hinzu, setzt den Kolben in ein Wasserbad, lutirt einen Helm auf, dessen Ausflussrohr in eine, eine angemessene Menge concentrirten Essigs enthaltende Vorlage ausmündet, erhitzt dann das Wasserbad bis zum Sieden und fährt damit fort, bis alles kohlensaure Ammoniak gelöst ist, worauf man Alles erkalten lässt. Nach 24 Stunden wird ein grosser Theil des Kalisalzes in dem Kolben in Krystallen angeschossen sein. Man giesst die Flüssigkeit ab, sammelt die Krystalle in einem Verdrängungstrichter, spült sie mit wenigem kalten destillirten Wasser ab und lässt sie über Fliesspapier ausgebreitet an einem mässig warmen Orte trocken werden. Die abgegossene Lauge wird mit einer neuen Portion Ammoniaksalz in den Kolben zurückgegeben und von Neuem wie im Vorhergehenden verfahren. Zuletzt wird die alkalische Lauge für sich allein in den Kolben zurückgegeben, von Neuem eine Zeitlang erhitzt, noch heiss in eine Porcellanschaale ausgegossen und durch mehrere Tage an einen kalten Ort hingestellt. Man erhält hierbei eine dritte Portion Bicarbonat, womit wie im Vorhergehenden verfahren

wird. Die letzte alkalische Mutterlauge wird in einer Porcellanschaale bis zur staubigen Trockne verdampft; der Rückstand ist einfach-kohlensaures Kali. Der Inhalt der Vorlage wird, falls die Säure noch vorwaltet, mit Aetzammoniak neutralisirt und zu essigsaurer Ammoniakflüssigkeit verwandt.

Eigenschaften.

Das zweifach-kohlensaure Kali bildet wasserhelle, farb- und geruchlose, geschoben vierseitige Tafeln oder Säulen, dem zwei- und eingliederigen Systeme angehörend, welche in 100 Th. 47 Th. Kali, 44 Th. Kohlensäure und 9 Th. Wasser enthalten, an der Luft keine Veränderung erleiden und sich in 4—5 Th. kalten Wassers (eine bei 10—11° C. gesättigte Lösung enthält nach Anthon 20,7 % Salz und zeigt ein specif. Gew. = 1,1536), nicht in Weingeist lösen. Die Auflösung reagirt fast neutral, schmeckt nur sehr wenig alkalisch, fällt nicht die Bittererdesalze, sonst aber alle vom einfach-kohlensauren Kali zerlegbaren Salze mit anorganischer Base, und lässt in der Siedehitze Kohlensäure entweichen.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das zweifach-kohlensaure Kali an der äusseren Form und dem unter starker Entwickelung von Kohlensäuregas entstehenden krystallinischen Niederschlage beim Eintragen der conc. Lösung in eine Auflösung von Weinsäure. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Wasser und dem weiteren Verhalten der wässerigen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser, Bittersalz-, Silber- und Barytsalzlösung.

Mit 5 Th. Wasser gelinde erwärmt, muss es eine vollkommen klare und geruchlose Flüssigkeit geben, welche Bittersalzlösung ungetrübt lässt. Die mit gleichviel Schwefelwasserstoffwasser gemischte Lösung darf keine Trübung erleiden. Die wässerige Lösung, mit Salpetersäure übersättigt, muss beim Zusatz von aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt klar bleiben. Eine allmälig sich schwärzende Trübung durch das erstere Reagens würde auf unterschwefeligsaures Kali hinweisen.

4. Schwefelsaures Kali.

$KOSO^3 = 87{,}2$.

(Kali sulfuricum. Sulfas kalicus. Arcanum duplicatum. Tartarus vitriolatus.)

Schwefelsaures Kali

§ 204. Das schwefelsaure Kali kommt in manchen Mineralwässern und im Meerwasser natürlich vor, ist auch in allen Pflanzenaschen in geringer Menge enthalten, und wird in chemischen Fabriken bei mehreren Arbeiten als Nebenproduct gewonnen, so besonders bei Bereitung von Salpetersäure aus Kalisalpeter mittelst Schwefelsäure. Letzteres schwefelsaure Kali wird im Grossen durch Auflösen und Krystallisiren gereinigt und kommt sehr rein und zu weit billigerem Preise in den Handel, als es durch Darstellung oder Reinigung in pharmaceutischen Laboratorien beschafft werden könnte.

Das reine schwefelsaure Kali bildet krystallwasserleere, weisse, 4- bis 6seitige, prismatische, 6flächig zugespitzte Krystalle, dem 2gliederigen Systeme angehörend, nicht selten Zwillinge solcher Krystalle oder auch zusammenhängende Krystallkrusten, welche ein blendend weisses, nicht zusammenbackendes Pulver geben. Es enthält in 100 Th. 54,07 Kali und 45,93 Schwefelsäure, ist geruchlos, schmeckt salzigbitter, ist luftbeständig, löst sich in 12 Th. kaltem, in nahe 4 Th. siedendem Wasser (eine reichlichere Löslichkeit, in 2 bis 3 Th., deutet auf beigemengtes schwefelsaures Natron, womit schwefelsaures Kali zu einem Doppelsalze sich verbindet),

nur in sehr geringer Menge in Weingeist. Eine bei + 15° C. gesä wässerige Lösung enthält 9,92 % Salz und besitzt ein spec. Gew. = 1 Die Lösung ist farblos, vollkommen neutral, wird durch Blei- und B salze sogleich, durch freie Weinsäure allmälig gefällt. — Mit Kohl glüht wird das schwefelsaure Kali zersetzt und liefert ein Gemeng höherem Schwefelkalium und Kaliumoxyd.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das schwefelsaure Kali an der äusseren Form und, wie i ver, an den Niederschlägen, welche Auflösung von Baryumsalzen und von s weinsauren Natron in dessen wässeriger Lösung veranlassen. Die Reinhe selben ergiebt sich aus der rein weissen Farbe, aus der violetten Färbu Flammensaumes, wenn etwas davon auf dem Oehre des Platindrahtes mitte Löthrohres erhitzt wird (eine gelbe Färbung würde auf Natron hinweisen), aus der vollständigen Löslichkeit in 12 Th. heissen Wassers, ohne dass sic Erkalten etwas ausscheidet, und durch die Indifferenz dieser Auflösung Reagenspapiere, Kaliumeisencyanür, Schwefelwasserstoffwasser und verdünn berlösung.

5. Salpetersaures Kali.

$KONO^5 = 101,2$.

(Kali nitricum. Nitras kalicus. Nitrum s. Nitrum prismaticum.)

Salpetersaures Kali.

§ 205. Das **salpetersaure Kali** kommt natürlich vor, beso in Indien, wird aber auch in sogenannten Salpeterplantagen (vgl. § künstlich erzeugt und kommt als roher, raffinirter und reiner Salpe den Handel. Die Raffinirung und Darstellung vollkommen reinen S ters wird überhaupt behufs der Anwendung zur Schiesspulverbereit Fabriken in grossem Maassstabe ausgeführt, und es ist viel zweckmä für pharmaceutische Bedürfnisse den reinen Salpeter aus dem Hand beziehen, als die Reinigung selbst vorzunehmen.

Nöthigenfalls aber löst man, am besten Winterszeit, den Salpeter in viel siedendem destillirten Wasser, filtrirt heiss und lässt die Lösung unte rem Umrühren so tief wie möglich erkalten. Nach 24 Stunden sammelt m kleinen Krystalle in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lo etwas Baumwolle verschlossen ist, lässt abtropfen und übergiesst dann z derholten Malen mit kleinen Mengen eiskalten reinen Wassers. Wenn kein sigkeit mehr abtropft, bringt man den Inhalt des Trichters in ein Spansi weisses Fliesspapier und lässt trocken werden. — Die Mutterlauge und d mit vereinigte Verdrängungswasser hinterlassen beim Verdunsten bis zur Tr ein mehr oder weniger unreines Salz, welches zu Verpuffungen, z. B. bei tung von *Antimonium diaphoreticum ablutum*, benutzt werden kann.

Eigenschaften.

Das salpetersaure Kali bildet wasserleere, trockene, farblose, sere oder kleine prismatische Krystalle, oder ein krystallinisches P Die grösseren Krystalle stellen der Länge nach gestreifte sechsseitig len dar mit vier schmalen und zwei breiten Flächen und auf den b Seitenflächen aufsitzenden Zuschärfungsflächen. Das Pulver ist ble weiss, bäckt leicht zusammen. Es enthält in 100 Th. 46,55 Kali und Salpetersäure, besitzt einen kühlenden scharf bitterlichen Geschmac geruchlos, in $7\frac{1}{2}$ Theilen eiskaltem, in 4 Theilen Wasser von lerer Temperatur und in seinem halben Gewichte und darunter sied Wasser, in Weingeist wenig löslich. Eine bei 15° C. gesättigte w rige Lösung enthält 21,075 % Salz und besitzt ein spec. Gew. = 1.

Eigen schafte

Man erhält solche Lösung, indem man 1 Th. von dem gepulverten Salpeter mit $1^1/_2$ — 2 Th. destillirtem Wasser übergiesst, die Mischung unter öfterem Umschütteln durch 24 Stunden bei der angegebenen Temperatur stehen lässt, dann filtrirt. Ein höheres spec. Gew. der Flüssigkeit würde bei sonstiger Reinheit auf beigemengten Natronsalpeter hinweisen. Die Salpeterlösung ist farblos, neutral, wird durch kein Reagens getrübt, ausser solchen, welche die Entstehung von wenig löslichen Kaliumverbindungen veranlassen, so Auflösungen von saurem weinsauren Natron, Platinchlorid; veranlasst, in kleinster Menge zu einer conc. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zugesetzt, bei nachherigem behutsamen Hinzufügen von reiner conc. Schwefelsäure zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine farbige Zone. Mit brennbaren Substanzen, z. B. Kohle und Schwefel, giebt der Salpeter Mischungen, welche bei Berührung mit einem glühenden Körper verpuffen; eine Mischung der Art ist das Schiesspulver (75 Salpeter, 13 Kohle und 12 Schwefel). Für sich allein in einem silbernen oder blanken eisernen Gefässe erhitzt, schmilzt der Salpeter bei nahe 340° C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche, mittelst einer seitlich durchbohrten Thonpfeife auf ein blankes Metallblech getröpfelt, zu weissen undurchsichtigen glänzenden Plätzchen erstarrt (*Nitrum tabulatum, Sal Prunellae, Crystallus mineralis).* Längere Zeit im feurig-flüssigen Zustande erhalten, lässt das salpetersaure Kali Sauerstoffgas entweichen und geht allmälig in salpeterigsaures Kali über (vgl. u.).

Erkennu und Prüfung

Man erkennt das salpetersaure Kali als solches am äusseren Ansehen und, wie als Pulver, an dem Funkensprühen beim Aufstreuen auf glühende Kohlen, dem dabei zurückbleibenden stark alkalisch reagirenden Rückstande (kohlensaures Kali) und der dadurch bewirkten violetten Färbung der Löthrohrflamme. — Die Reinheit geht hervor aus der vollkommenen Weisse und dem Ausbleiben jeder Reaction beim Vermischen der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, aufgelöstem kohlensauren Natron, salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt. Doch macht eine geringe Trübung durch beide letzteren Reagentien, welche beim Zusatze von etwas reiner Salpetersäure nicht verschwindet, somit auf einen kleinen Gehalt an Salzsäure und Schwefelsäure hindeutet, das Präparat zum arzneilichen Gebrauche nicht untauglich.

Bereitun von salp terig-saurem Kali.

Das im Vorhergehenden erwähnte salpeterigsaure Kali, *Kali nitrosum*, = KO NO³, welches, wie zuerst von Feldhaus nachgewiesen, sehr zweckmässig zur Darstellung von salpeterigsaurem Aethyloxyd und dessen weingeistiger Lösung (vgl. S. 250) angewandt werden kann, auch in der analytischen Chemie zur Trennung des Kobalts vom Nickel benutzt wird (vgl. § 329), wird nach Feldhaus (Ann. d. Chemie u. Pharm., B. 126 S. 72) am zweckmässigsten folgendermaassen bereitet: Man erhitzt in einem gusseisernen Topfe oder Grapen 1 Pfd. chlorfreien Salpeter bis zum Schmelzen, fügt in Portionen anfangs von je 2 Unzen, später höchstens von 1 Unze, allmälig ein gleiches Gewicht Blei hinzu. Durch Umrühren mit einem eisernen Stabe befördert man die Berührung des Metalls mit dem Salze. Das Blei geht in Bleioxyd und das salpetersaure Kali zum Theil in salpeterigsaures Kali über. Man giesst die feurigflüssige Masse in einen eisernen Mörser aus, nimmt nach dem Erkalten mit wenig Wasser auf, wobei das salpeterigsaure Kali und der unzersetzte Salpeter in Lösung übergehen, das Bleioxyd aber zurückbleibt, filtrirt, leitet in das Filtrat Kohlensäuregas ein, um etwas in die Lösung übergegangenes Bleioxyd auszufällen, filtrirt abermals, engt die Flüssigkeit durch Verdunsten etwas ein und stellt zur Krystallisation des salpetersauren Kali's an einem kalten Orte bei Seite. Die von den Krystallen abgegossene Lauge wird nochmals eingeengt und erkalten gelassen, wodurch noch eine Portion Salpeter abgeschieden wird. Die Mutterlauge enthält nunmehr fast nur salpeterigsaures Kali, welches in Wasser sehr löslich ist, daher schwierig krystal-

lisirt. Man dampft zur Trockne ab, schmilzt das pulverige Salz in gelinder Wärme, giesst aus, zerschlägt dann in Stücke und bewahrt diese in einem wohl zu verschliessenden Gefässe auf. — Das auskrystallisirte salpetersaure Kali wird zu einer zweiten ähnlichen Operation aufbewahrt und benutzt.

6. Chlorsaures Kali.

$KO\,ClO^5 = 122{,}7.$

(Kali chloricum. Chloras kalicus. Kali oxymuriaticum.)

Chlorsaures Kali. § 206. Das **chlorsaure Kali**, dessen Entstehungsweise sich S. 126 angegeben findet, wird im Grossen durch Einleiten von Chlorgas in ein warmes Gemenge aus Kalkhydrat, Chlorkalium und Wasser ($6\,CaOHO + KCl$ + Wasser $+ 6\,Cl = 6\,CaCl + 6\,HO + KO\,ClO^5$ + Wasser) erzeugt, durch Krystallisation von dem sehr löslichen Chlorcalcium geschieden und in ziemlich reinem Zustande in den Handel gebracht.

Dessen Reinigung. In pharmaceutischen Laboratorien beschränkt man sich darauf, dieses käufliche Salz durch Auflösen in der vierfachen Menge siedenden destillirten Wassers, Filtriren der heissen Lösung und Erkaltenlassen zu reinigen, d. h. von dem demselben noch anhängenden Chlorkalium und anderen von den bei der fabrikmässigen Bereitung benutzten Rohmaterialien herrührenden fremden Substanzen zu befreien. Während des Erkaltens krystallisiren $^3/_4$ (Winterszeit noch mehr) des aufgelösten Salzes heraus, die fremden Salze bleiben in der Mutterlauge. Mit noch geringerem Verluste lässt sich die Entfernung der fremden Salze bewerkstelligen, indem man das käufliche Salz nach vorgängiger Verwandlung in Pulver in einem Verdrängungstrichter mit destillirtem Wasser behandelt. Zuerst wird auf 1 Pfd. des Pulvers 1 Pfd. kaltes Wasser, nach Abfluss desselben abermals $^1/_2$ Pfd. und endlich nochmals $^1/_2$ Pfd. aufgegossen. Das zuletzt Abfliessende wird mit Silberlösung geprüft. Sollte, was nicht wahrscheinlich ist, noch eine Opalisirung eintreten, so müsste zum vierten Male etwas kaltes destillirtes Wasser aufgegossen werden. Sobald alle Flüssigkeit vollständig abgeflossen ist, wird das Salzpulver über unglasirte Thonplatten oder vielfaches weisses Fliesspapier ausgebreitet, trocken werden gelassen, von Neuem zerrieben und in solchem Zustande aufbewahrt. Der Verlust beträgt auf diese Weise kaum $^1/_8$.

Die Mutterlauge oder das bei letzterer Reinigungsweise gewonnene Waschwasser enthält zuweilen eine nicht unerhebliche Menge salpetersaures Kali, welches nach vorgängiger Concentration beim Abkühlen in der dieses Salz charakterisirenden Krystallform anschiesst und so leicht erkannt werden kann. Dieser Salpeter war dem chlorsauren Kali betrügerischer Weise beigemengt worden.

Eigenschaften. Das chlorsaure Kali ist wasserleer, enthält in 100 Th. 38,5 Kali und 61,5 Chlorsäure. Es bildet luftbeständige, farblose, glänzende, durchsichtige, schuppige, blätterige oder tafelförmige Krystalle, dem 2- und 1gliederigen System angehörend. Es schmeckt kühlend, widrig, ist in 16,7 Th. Wasser von 15°, viel weniger in eiskaltem Wasser, in weniger als seinem doppelten Gewichte siedenden Wassers, bei 16° in 120 Th. Weingeist von 0,83 löslich. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, wird durch kein Reagens getrübt, ausser solchen, welche die Bildung von noch weniger löslichen Kaliumverbindungen veranlassen (Platinchlorid, Weinsäure); mit Salzsäure versetzt, färbt sie sich allmälig gelb und entwickelt Euchlor (ein Gemenge von Chlorgas und Chlorochlorsäure); wird durch allmäligen Zusatz von wässeriger schwefeliger Säure nicht gefärbt (Unterschied von brom- und iodsaurem Kali), giebt beim Erhitzen mit Iod Chlorgas aus unter Bildung von iodsaurem Kali. — Bis zu 334° C. erhitzt, kommt das chlorsaure Kali zum Schmelzen, bei 352° tritt Zer-

ein und es zerfällt allmälig in Sauerstoff, welcher gasförmig ent-
Chlorkalium und überchlorsaures Kali (nämlich $2 KO ClO^5 = 4 O$
$+ KO ClO^7$), welche aus der feurigflüssigen Masse sich abson-
d dieselbe allmälig ganz verdicken; bei weiterer gesteigerter Er-
wird endlich auch das überchlorsaure Kali zerlegt und es bleibt
orkalium zurück. Eine ähnliche Zerlegung bewirkt concentrirte
lsäure, wenn man chlorsaures Kali allmälig in dieselbe einträgt;
rsäure zerfällt in Ueberchlorsäure und Unterchlorsäure (vergl. S.
elche letztere in grünlichgelben Dämpfen entweicht, während die
lsäure und die Ueberchlorsäure in Verbindung mit Kali und Was-
ickbleiben. Diese Operation muss übrigens mit grosser Vorsicht
rt werden, denn die Unterchlorsäure zerfällt dabei sehr leicht
und Sauerstoff, wobei, da diese beiden Körper gasförmig auf-
eine so heftige Explosion stattfindet, dass das Gefäss zertrüm-
d dessen ätzender Inhalt umhergeschleudert wird. — Mit brenn-
Körpern (Kohle, Schwefel, Zucker) explodirt das chlorsaure Kali
oft schon durch blosses Reiben und Schlagen, daher das Mi-
on chlorsaurem Kali mit solchen Substanzen ebenfalls die grösste
erfordert und dabei jeder Druck vermieden werden muss. Zur
g von Mischungen aus chlorsaurem Kali und Schwefel darf auch
rohe Schwefelblüthe verwandt werden, weil durch die dieser an-
e Schwefelsäure sehr leicht eine Selbstentzündung solcher Mischun-
anlasst werden kann. Am sichersten benutzt man fein gestossenen
schwefel.

Erkennung und Prüfung.

erkennt das chlorsaure Kali leicht am äussern Ansehen und auf trock-
ge an dem Verhalten
tzen einer kleinen Quan-
scharf getrockneten
einem trocknen Reagir-
(Fig. 120) und Prüfen
entwickelnden Gases
nes glimmenden Spahns;
m Wege an dem Ver-
er wässerigen Lösung
lorwasserstoffsäure —
ung färbt sich allmä-
eller beim Erwärmen,
elb und entwickelt den
genden Geruch nach
rner, rücksichtlich des
ltes, an der allmäligen
eines weissen krystal-
Niederschlages nach
mischen derselben ge-
kalten wässerigen Lö-
t einer Auflösung von

Fig. 120.



veinsauren Natron — es entsteht ein krystallinischer Niederschlag (Wein-
Die Reinheit ergiebt sich:

h das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen;

h das Ausbleiben aller Reaction beim Vermischen der wässerigen Lösung
elöstem salpetersauren Silberoxyd,

lich durch die Indifferenz des nach starkem Glühen in einem Platinlöffel
enden Rückstandes gegen Curcumapapier nach vorgängigem Auflösen in
Vasser. Eine alkalische Reaction würde auf beigemengten Salpeter hinweisen,
durch das Glühen mehr oder weniger in freies Kali übergeführt worden ist.

7. Saures kleesaures Kali.

$KOHO\,2C^2O^3 + 2HO = 146{,}2$

(Kali bioxalicum. Bioxalas kalicus. Oxalium s. Sal Acetosella

Sauerkleesalz.

§ 207. Das sogenannte **Sauerkleesalz** ist zweifach-kleesau welches fertig gebildet im Safte des Sauerklees *(Oxalis Acetosella)* ,uren Geschmack es bedingt, natürlich sich vorfindet, auch wurd .er im Grossen daraus gewonnen. Gegenwärtig wird jedoch sehr v säure als Nebenproduct bei Fabrikation der englischen Schwefels halten und kommt zu sehr niedrigen Preisen in den Handel, so vortheilhaft ist, das Sauerkleesalz künstlich daraus zu erzeugen.

Zu diesem Behufe löst man kohlensaures Kali in der doppelten Meng Wassers auf, setzt dazu von einer abgewogenen Menge krystallisirter so lange zu, als noch Aufbrausen stattfindet, oder bis die Flüssigkeit sauer reagirt, wägt hierauf, wieviel Kleesäure man verbraucht hat, und Lösung. Andererseits löst man eine gleiche Menge Kleesäure, als man v hat, in der dreifachen Menge siedenden Wassers, filtrirt ebenfalls, giesst Flüssigkeiten noch heiss zusammen und stellt die Mischung durch 24 St einen kalten Ort bei Seite. Man sammelt nach Verlauf dieser Zeit das a dene Salz, wovon man durch Concentration der Mutterlauge und Erka noch eine kleine Menge gewinnt, und lässt es auf Fliesspapier ausgebreite werden. Die Ausbeute wird etwas mehr als die angewandte Kleesäure nämlich

$$\underbrace{KOCO^2}_{\text{Kohlens. Kali}} + \underbrace{2(HOC^2O^3, 2HO = 63)}_{\text{Kleesäure}} = \underbrace{KOHO\,2C^2O^3, 2HO}_{\text{zweifach-klees. Kali}} = 146$$

Der Minderbetrag wird durch die fremden Einmengungen der rohen K welche nebst etwas Sauerkleesalz in der Mutterlauge zurückbleiben, Nimmt man anstatt gleichviel, dreimal so viel Kleesäure, als man zur sation des Kali's verbraucht, so gewinnt man vierfach-klees. Kali (KO 3I $+ 4HO = 254{,}2$), welches noch besser als das erste geeignet ist, den der Anwendung zu entsprechen.

Dessen Eigenschaften.

Das zweifach-kleesaure Kali bildet luftbeständige, weisse, k durchsichtige, vierseitige Prismen, welche sich in kaltem Wasse in 14 Th. kochendem lösen. Das vierfachsaure Salz bildet durch schiefe Octaëder, ist in Wasser noch etwas weniger löslich. Die A beider Salze ist farb- und geruchlos, schmeckt und reagirt sta giebt mit Kalk-, Strontian-, Baryt-, Blei-, Silberoxyd und Que oxydulsalzen weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge, mit Ammoniak einen blassblauen Niederschlag, und schlägt das Gold nen Auflösungen in der Wärme metallisch nieder. — Das Saue wirkt, innerlich genommen, wie die Kleesäure selbst giftig; es w als Arzneimittel angewandt, häufig aber in der Haushaltung zum nehmen von Rost- und Dintenflecken, ebenso in der Färberei als tel. — Das zweifach-kleesaure Kali hat grosse Neigung, Doppel bilden, von denen besonders die chromoxydhaltigen durch ihren Dic ausgezeichnet sind.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Sauerkleesalz als solches daran, dass es beim Er Platinblech über der Weingeistlampe ohne Verkohlung in kohlensaures wandelt wird, und anderseits an der weissen Trübung, welche dessen Gypswasser verursacht, und welche durch einen Zusatz von verdünnter nicht verschwindet. — Die Reinheit ergiebt sich daraus, dass es beim

auf Platinblech über der Weingeistlampe einen fast rein weissen Rückstand hinterlässt, welcher feuchtes Curcumapapier stark bräunt, auch nach der Lösung in Wasser und Uebersättigung mit reiner Salpetersäure in einer Barytsalzlösung keine Trübung hervorruft. — Ein kohliger Rückstand würde beigemengten Weinstein verrathen, eine weisse Trübung der sauren salpetersauren Lösung durch Baryt saures schwefelsaures Kali zu erkennen geben. — In Betreff der Unterscheidung des zweifach-kohlensauren Salzes vom vierfach-kleesauren vgl.: Die Prüfung chemischer Arzneimittel. 1866. S. 199.

8. Saures weinsaures Kali.

$KOHO, C^8H^4O^{10} = 188,2$.

(Kali tartaricum acidum s. bitartaricum. Tartras hydrico-kalicus. Tartarus depuratus.)

§ 208. Im Safte der Trauben, besonders der minder reifen, ist ein saures Pflanzensalz enthalten, bestehend aus Kali, Wasser und Weinsäure, welches daher auch seinen Namen erhalten hat. Dieses Salz krystallisirt während des Lagerns des Weins heraus und bildet auf den Wandungen der Fässer mehr oder weniger dicke steinartige Krusten, den sogenannten rohen Weinstein (*Tartarus crudus*), welcher durch eingemengte Hefetheile und Farbstoff, je nach der Farbe des Weines, grauweiss *(Tartarus crudus albus)* oder bräunlichroth *(T. c. ruber)* gefärbt ist, ausserdem aber auch noch nicht unerhebliche Mengen weinsauren Kalks eingemengt enthält. Die Ablagerung des Weinsteins aus dem Weine ist theils Folge der Concentration, welche der Wein während der Lagerung durch Verdunstung erleidet, und der Vermehrung des Weingeistgehaltes, welcher die Auflöslichkeit des Weinsteins vermindert, theils rührt dieselbe daher, dass sich während der Gährung des Traubensaftes das darin enthaltene saure weinsaure Kali höchst wahrscheinlich zum Theil in weinsaures Aethyloxyd-Kali ($KOAeO, C^8H^4O^{10}$) verwandelt, welches sehr leicht löslich, in verdünnter Lösung aber allmälig unter Aufnahme von Wasser in saures weinsaures Kali und Weingeist sich umsetzt. (Behufs der Prüfung vgl.: Die Prüfung chemischer Arzneimittel. 1866. S. 142.) Roher Weinstein.

Aus dem rohen Weinstein wird in eigenen Fabriken durch Auflösen desselben in siedendem Wasser, Reinigen der heissen Lösung durch Behandlung mit Eiweiss und Kohle, Coliren und Verdunsten der gereinigte Weinstein ((*Tartarus depuratus*) dargestellt, welcher unter dem Namen *Crystalli Tartari* in Form von kleinen weissen, halbdurchsichtigen, vierseitigen, prismatischen, schief abgestumpften, harten, theils einzelnen, theils aneinanderhängenden Krystallen in den Handel kommt. Dieser Weinstein ist aber nicht selten kupferhaltig, enthält auch gewöhnlich noch so bedeutende Mengen weinsauren Kalks, dass er kaum unmittelbar zur arzneilichen Anwendung genommen werden kann, sondern in den pharmaceutischen Laboratorien einer nochmaligen Reinigung bedarf. Zu diesem Behufe werden 10 Pfd. feingepulverte Weinsteinkrystalle mit einem Gemisch aus 10 Pfd. Wasser und 1 Pfd. roher Salzsäure übergossen, das Ganze unter öfterem Umrühren im Dampfbade digerirt, darauf nach dem Erkalten in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose durch etwas Baumwolle verschlossen ist, geschüttet, abtropfen gelassen, durch wiederholtes Aufgiessen von destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Abfliessende Silberlösung ungetrübt lässt, und endlich in einem Spahnkorbe auf einem Tuche von gebleichter Leinwand, worunter vielfaches Fliesspapier sich befindet, ausgebreitet, in gelinder Wärme getrocknet.*) Dessen Reinigung.

*) In früherer Zeit liess man die Lösung in der Wärme verdunsten, wobei der Weinstein in Form von Krusten an der Oberfläche sich absonderte, daher der Name *Cremor Tartari*, Weinsteinrahm.

Ermittelung des Kalkgehalts des Weinsteins

Um den Kalkgehalt eines gereinigten Weinsteins auf dem kürzesten Wege zu ermitteln, reibt man 100 Gr. desselben zum feinsten Pulver, vermischt diese gleichviel reinem salpetersauren Kali und trägt die Mischung in einen nahe bis erhitzten kleinen eisernen Tiegel ein. Nach dem Erkalten schüttet man den we stand in ein Becherglas und übergiesst ihn mit Wasser — der Kalk bleibt als we (kohlensaurer Kalk) ungelöst zurück, und kann gesammelt und dem Gewichte na werden. Sein Gewicht entspricht sehr nahe dem doppelten an weinsaurem Kalk.

Eigenschaften des reinen Weinsteins

Der reine Weinstein liefert durch Stossen und Sieben ein weisses Pulver; als Nebenproduct bei der Bereitung von chlorsa tron und Baryt, oder aus den Mutterlaugen vom neutralen weinsa und Seignettesalz durch Fällung mittelst Salzsäure oder Weinsä gewonnen, stellt er ein feines krystallinisches Pulver dar. Er is los, von schwach säuerlichem Geschmack, löst sich in 15—18 dendem, in 184 Th. Wasser von + 15° C. und in 240 Th. W + 10° C., nicht in Weingeist. Er enthält in 100 Th. 25,08 K Weinsäure und 4,76 Wasser. Dieses Wasser vertritt die Stelle e und kann nur durch Zuführung einer äquivalenten Menge von dern Base abgeschieden werden, wodurch neutrale Doppelsalze (vgl. S. 282), in denen der Sauerstoff beider Basen sich zum der gesammten Säure verhält wie 1 : 5. Mit den amphoteren worin auf 2 Aequiv. Radical 3 Aequiv. Sauerstoff enthalten sind der Weinstein eine andere Reihe von Doppelsalzen, in denen das niss des Sauerstoffs in den Basen und der Säure = 2 : 5 ist, im Brechweinstein (vgl. a. a. O.).

Spiritus Tartari.

Der trocknen Destillation bei nicht allzu hoher Temperatur unterw fert der Weinstein neben mehreren gasigen Producten auch ein saure Destillat (*Liquor pyrotartaricus s. Spiritus Tartari*), welches ausser den ge Producten der trocknen Destillation stickstofffreier organischer Körper eigenthümliche krystallisirbare Brenzsäure (Brenzweinsäure) in Aufl hält, welche beim Verdunsten der Flüssigkeit im Wasserbade sich kr ausscheidet. In den Destillationsproducten des rohen Weinsteins soll je von dieser Säure enthalten sein, dagegen kommt Ammoniak darin vor, eines Gehaltes des rohen Weinsteins an stickstoffhaltiger Materie. — stand in dem Destillationsgefässe (ehemals schwarzer Fluss genan seiner Anwendung als die Schmelzung beförderndes und gleichzeitig re Mittel) besteht im Wesentlichen aus Kohle und kohlensaurem Kali, welch durch Wasser ausgezogen werden kann und so gewonnen das *Sal Tart* teren Chemiker ist.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das saure weinsaure Kali als solches am äusseren An geringen Löslichkeit in Wasser, der sauren Reaction und dem sich bei auf Platinblech daraus entwickelnden eigenthümlichen Geruche nach v der Weinsäure, wobei es verkohlt und einen alkalisch reagirenden Rüc rücklässt, welcher die Löthrohrflamme violett färbt. — Die Reinheit er aus der rein weissen Farbe und dem Verhalten gegen eine Auflösung v kohlensauren Kali oder Natron (a), gegen Baryt- und Silberlösung (b).

a) Man übergiesst in einem kleinen Kolben mit flachem Boden, ei nannten Kochfläschchen, 1 Loth von dem Pulver mit einer Auflösung v trockenem reinen kohlensauren Kali oder 1 Loth reinem kohlensauren der 6fachen Menge Wasser und erhitzt das Ganze bis zum Kochen. Ist stein rein, so erhält man eine klare (Abwesenheit von Kalk), farblose (heit von Farbstoff) Lösung, welche durch Schwefelwasserstoff nicht im verändert wird (Abwesenheit von Metallen).

b) Man kocht eine zweite, aber kleinere Probe, etwa 25 Gr., von d mit der 20fachen Menge Wasser, lässt erkalten, filtrirt und prüft das F tionenweise mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Baryt und saurem Silberoxyd — in keinem Fall darf eine Trübung eintreten.

9. Neutrales weinsaures Kali.

$2KO, C^8H^4O^{10} = 226{,}4.$

(Kali tartaricum. Tartras kalicus. Tartarus tartarisatus.)

Neutrales weinsaures Kali und dessen Bereitung.

§ 209. Man übergiesst in einer Porcellanschaale 12 Th. durch Salzsäure gereinigten Weinstein mit der 3—4fachen Menge destillirten Wassers, setzt die Schaale in das Dampfbad, lässt warm werden und trägt dann unter stetem Umrühren mit einem Porcellanspatel $4^1/_2$ Th. trocknes zweimal gereinigtes kohlensaures Kali oder soviel von einer conc. Lösung desselben, als dieser Menge trocknen Salzes entspricht, oder endlich $6^1/_2$ Gewichtsth. zweifach-kohlensaures Kali langsam ein. Unter Aufbrausen entweicht die Kohlensäure, und das saure weinsaure Kali löst sich zu neutralem Salze auf. Nachdem alles kohlensaure Alkali eingetragen worden und der Weinstein gelöst ist, lässt man noch einige Zeit in der Wärme stehen, nimmt dann die Schaale aus dem Dampfbade heraus, stellt das Ganze durch 24 Stunden bei Seite und filtrirt hierauf durch weisses Fliesspapier. Das vollkommen klare Filtrat wird im Sandbade in einer Porcellanschaale verdampfen und die Schaale mit der sehr conc. Lauge die Nacht über im warmen Sande langsam erkalten gelassen. Man findet nach 24 Stunden einen grossen Theil des Salzes in schönen klaren Krystallen angeschossen. Mit der Mutterlauge wird von Neuem in gleicher Weise verfahren, so oft als noch gute Krystalle sich bilden. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gut abtropfen gelassen, endlich in einem Spahnsieb, auf einem Seihetuche von gebleichter Leinwand, worunter Fliesspapierspähne gelegt sind, ausgebreitet in mässiger Wärme getrocknet. Die Mutterlauge, welche wegen des angehäuften noch rückständigen weinsauren Kalks keine guten Krystalle mehr giebt, wird mit Wasser verdünnt, durch einen Zusatz von kohlensaurem Kali stark alkalisch gemacht, falls solche starke Alkalität nicht bereits vorhanden ist, darauf in einem silbernen oder gut verzinnten kupfernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, dann in ein passendes irdenes Gefäss ausgegossen und der abgeschiedene kohlensaure Kalk ruhig absetzen gelassen. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, durch aufgelöste Weinsäure fast neutralisirt, darauf in einer Porcellanschaale im Sandbade von Neuem durch Abdampfen concentrirt und krystallisiren gelassen. Man erhält abermals eine Portion schöner Krystalle. Um endlich auch die letzte, nun schon etwas gefärbte Mutterlauge zu verwerthen, wird dieselbe bis zu dem spec. Gewicht von 1,2 verdünnt, gewogen und zu 5 Th. derselben 3 Th. von einer filtrirten Lösung von 1 Th. roher Weinsäure in der doppelten Menge Wassers zugemischt. Nach 12 Stunden wird das abgeschiedene Krystallmehl in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abfliessen gelassen, mit destillirtem Wasser ausgesüsst, endlich getrocknet und als reiner Weinstein verwandt.

Eigenschaften.

Das neutrale weinsaure Kali bildet farblose, klare, gerade, rhombische Säulen (zweigliedrig), welche in 100 Th. 41,31 Th. Kali und 58,69 Th. Weinsäure, nach Rammelsberg 40,07 Kali, 56,10 Weinsäure und 3,83 Wasser $= 2KO, C^8H^4O^{10}, HO = 235{,}4$ enthalten, giebt ein rein weisses Pulver, welches leicht zusammenbäckt, schmeckt scharf salzig, ist in Wasser sehr, in Weingeist wenig löslich; eine wässerige Lösung von 1,2 spec. Gew. enthält $^1/_3$ Salz gelöst, wird durch freie Säuren gefällt, giebt mit Kalk-, Baryt- und Bleisalzen weisse Niederschläge, welche in verdünnter Salpetersäure löslich sind.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das weinsaure Kali als solches an dem Verkohlen beim Erhitzen auf Platinblech unter Ausstossung des eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsäure, Hinterlassung eines alkalischen Rückstandes, welcher die Löthrohrflamme violett färbt (Unterschied vom Seignettesalz, dessen Verbrennungsrückstand die Löthrohrflamme gelb färbt); ferner an der Leichtlöslichkeit in Wasser und dem krystallinischen Niederschlag, welchen irgend eine verdünnte Säure, am besten Essigsäure, in der Lösung veranlasst. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in der anderthalbfachen Menge heissen Wassers zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts Krystallinisches

absetzt (gegenfalls enthält das Präparat fremde, weniger lösliche Salze, z. B. Seignettesalz), und dass diese Lösung beim Vermischen mit der vierfachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers weder Färbung noch Fällung erleidet — eine grünlichschwarze Färbung deutet auf Eisen, eine bräunlichschwarze auf Kupfer oder Zinn.

10. Weinsaures Kali mit weinsaurem Ammoniumoxyd oder Ammoniakweinstein.

$KO\,AmO, C^8H^4O^{10} = 205{,}2$

(*Tartarus ammoniatus*, *Tartarus solubilis ammoniatus*, *Tartras ammonico-kalicus.*)

Ammoniak-Weinstein. § 210. Man übergiesst in einem Digerirkolben eine beliebige Menge fein gepulverten kalkfreien Weinsteines mit gleichviel stärksten Salmiakgeistes oder mit gleichviel von einer Auflösung von 1 Th. officinellen kohlensauren Ammoniaks in 2 Th. officinellem Salmiakgeist, digerirt die Mischung unter öfterem Umschütteln im Wasserbade, dessen Temperatur allmälig bis zum Kochen gesteigert wird, filtrirt nach geschehener Auflösung noch heiss und setzt das Filtrat in einer Porcellanschaale an einen kühlen Ort zur Krystallisation hin. Die von den Krystallen abgegossene Lauge wird rasch bis auf die Hälfte verdunstet, zuletzt etwas kohlensaures Ammoniak in Stücken zugefügt und abermals zur Krystallisation hingestellt. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gut abtropfen gelassen, dann auf Leinwand ausgebreitet, bei gelinder Wärme getrocknet und endlich in einem wohl zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. — Die Operation wird am zweckmässigsten zur Winterszeit ausgeführt.

Dessen Eigenschaften. Der Ammoniakweinstein bildet farblose, wasserhelle, 4- und 6-seitige, zugespitzte, säulenförmige Krystalle (2- und 1gliedrig), welche an der Luft durch Verlust von Ammoniak trübe werden, daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden müssen, ebenso das daraus bereitete blendendweisse Pulver. Es besteht in 100 Th. aus 23,0 Th. Kali, 12,4 Th. Ammoniumoxyd und 64,6 Weinsäure, ist in etwas mehr als seinem gleichen Gewicht kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich und wird, wie alle neutralen kalihaltigen Weinsäuresalze überhaupt, durch freie Säure und saure Salze, welche Weinstein regeneriren, und durch die meisten Salze mit erdiger und metallischer Basis, endlich durch ätzende und kohlensaure fixe Alkalien, welche Ammoniak austreiben, zersetzt. Die Auflösung lässt beim Erwärmen Ammoniak entweichen, und es scheidet sich Weinstein ab.

Man erkennt den Ammoniakweinstein als solchen am Geruche nach Ammoniak, welcher sich beim Erhitzen der concentrirten Lösung daraus entwickelt, und an dem gleichzeitig sich absondernden krystallinischen Niederschlage. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Auflöslichkeit in 2—3 Th. Wasser zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, und aus dem Nichtgetrübt- oder Gefärbtwerden dieser Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser.

11. Weinsaures Kali mit weinsaurem Natron oder Natronweinstein.

$KO\,NaO\,\overline{T}, 8HO = 282{,}4.$

(*Natro-Kali tartaricum. Tartras natrico-kalicus. Tartarus natronatus. Sal Seignetti**).)

Seignettesalz. § 211. Man übergiesst in einer im Dampfbade befindlichen Porcellanschaale 12 Theile reinen Weinstein mit der 3—4fachen Menge Wassers, lässt warm werden

*) Seignette war Apotheker zu Rochelle und starb 1719.

und fügt dann allmälig unter Umrühren mit einem Porcellanspatel 9 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu. Unter starkem Aufbrausen, von der entweichenden Kohlensäure herrührend, wird der Weinstein gelöst, nämlich:

Neutrales weinsaures Kali.

$$\underbrace{KOHO\bar{T}}_{188} + \underbrace{NaO\,CO^2\,10\,Aq}_{143} = CO^2 + 10\,Aq + KO\,NaO,\bar{T}\,8\,Aq.$$

Sollte nach geschehener Lösung die Flüssigkeit nicht sehr deutlich alkalisch reagiren, so muss noch etwas kohlensaures Natron bis zum Hervortreten solcher Reaction, mittelst gelben Curcumapapiers oder rothen Lackmuspapiers wahrnehmbar, zugesetzt werden. Man lässt noch eine Zeitlang digeriren, oder besser, man giesst die gesammte Flüssigkeit in einen verzinnten kupfernen Kessel oder, bei kleinen Mengen, in eine umstrickte Porcellanschaale über und erhitzt über freiem Feuer bis zum Kochen, um allen etwa vorhandenen aufgelösten weinsauren Kalk in kohlensauren Kalk überzuführen und als solchen auszufällen, filtrirt dann siedendheiss, giesst das heisse Filtrat in eine passende Porcellanschaale und stellt dann diese an einen kühlen Ort durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Lauge von den abgeschiedenen Krystallen abgegossen, die letzteren werden in einem grossen Verdrängungstrichter oder porcellanenen Durchschlage gesammelt; die Lauge wird in die Schaale zurückgegeben, im Sand- oder Wasserbade concentrirt, darauf abermals zum Krystallisiren hingestellt und dieses so oft wiederholt, als noch Krystalle entstehen. Wenn die Krystalle der letzten Ausgüsse nicht mehr ganz farblos und wasserklar erscheinen, so müssen sie in reinem Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die gesammten Krystalle werden dann in dem Verdrängungstrichter mit etwas kaltem destillirten Wasser abgespült, gut abtropfen gelassen und in einem Spahnsieb, über gebleichte Leinwand mit darunter befindlichem weissen Fliesspapier ausgebreitet, an einem mässig warmen Orte getrocknet.

Bereitung des neutralen weinsauren Kali's.

Aus der Mutterlauge kann durch Zumischen von dem Gewichte nach ¼ concentrirter roher Salzsäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, reiner Weinstein ausgefällt werden (vgl. S. 431.).

Der Natronweinstein bildet grosse, wasserklare, farb- und geruchlose, 4- und 6seitige, zuweilen der Länge nach halbirte, säulenförmige, einzelne oder mit einander verwachsene Krystalle (zweigliederig) oder Bruchstücke von solchen, giebt ein blendend weisses Pulver, enthält in 100 Theilen 15,66 Kali, 10,38 Natron, 44,10 Weinsäure und 29,86 Wasser, löst sich in 2—2½ Theilen kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Die Auflösung ist neutral, schmeckt salzig, kühlend, wird durch freie Säuren, saure Salze, saure Säfte, Kalk-, Baryt- und Bleisalze präcipitirt.

Dessen Eigenschaften.

Man erkennt den Natronweinstein, wenn krystallisirt, leicht an der Krystallform, und als Pulver an dem Verhalten beim Erhitzen auf Platindraht oder auf der Kohle mittelst des Löthrohres und dem Verhalten gegen Wasser und verdünnte Essigsäure. — Beim Erhitzen schmilzt es, verkohlt unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt einen alkalischen Rückstand, welcher der Flamme eine gelbe Farbe ertheilt (Unterschied von reinem weinsauren Kali); zerrieben mit 8 Theilen Wasser geschüttelt, wird es leicht gelöst zu einer Flüssigkeit, worin verdünnte Essigsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst (Unterschied von reinem weinsauren Natron). — Die Reinheit ergiebt sich aus dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen und der vollständigen Löslichkeit des Salzpulvers in 3 Th. warmen Wassers zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts absetzt, neutral reagirt, beim Vermischen mit der mehrfachen Menge Schwefelwasserstoffwassers weder gefärbt noch irgend wie getrübt wird, und worin nach vorgängiger Verdünnung mit vielem destillirten Wasser und Zusatze von etwas freier Salpetersäure Auflösungen von Baryt- und Silbersalzen keine Trübung hervorrufen.

Erkennung und Prüfung.

:. Boraxweinstein.

$NaO 2KO 2BO^3 2\overline{T}$ = 459,6.

(... tartaricum boraxatum. Cremor Tartari sol... Tartarus solubilis boraxatus.)

... ... mit Draht umstrickten Porcellanschaale übe... ...llanschaale im Dampfbade 1 Theil gereinigten ... ... dazu 2 Theile feingepulverten kalk- und kupf... ... unter beständigem Umrühren mit einem Porcellans... ... ...sung des Weinsteins und giesst dann in einen ... ... Stunden bei Seite stellt. Man filtrirt hierauf und ... ...llanschaale im Dampfbade zuletzt unter stetigem U... ... bis das Salz ohne an den Händen zu haften herausge... ...rauf wird es mit reinen Händen in dünne Kuchen ausg... ... Sieben auf glattes Papier gelegt und im Trockenschran... ... Sobald die Austrocknung so weit gediehen ist, ... Ansehen verloren und beim Berühren zu einer brö... ... wird es in einem porcellanenen oder blanken metallenen ... ...ver zerrieben und dieses endlich in das wohlausgetrocknet... ... gethan und verwahrt.

... Handel vorkommenden Weinsteinkrystalle sind nicht selten ... man daher über die Reinheit des angewandten Weinsteins ni... ... Zweifel, so ist es nothwendig, die Boraxweinsteinlösung ... ... auf Kupfer zu prüfen, indem man einige Unzen davon mit g... ...wasserstoffwasser vermischt. Wird durch eine bräunliche Trüb... ... von Kupfer dargethan, so lässt man in die gesammte Fl... ... Schwefelwasserstoffgas einströmen, stellt die Mischung in ei... ... Flasche eine Zeitlang bei Seite und filtrirt dann hintereinande... ... welches man vorher befeuchtet und im Innern mit feinem Kohle... ... hat, um das Hindurchgehen des feinen suspendirten Schwefelku... ...

Der Boraxweinstein bildet ein weisses geruchloses Pulver, ... Feuchtigkeit anzieht und dann zusammenbäckt, daher zur ... ... in Pulverform nicht wohl geeignet ist; es ist in Wasser sehr ... löslich, wenig in Weingeist; eine Lösung in dem doppelten ... Wasser hat ein spec. Gewicht = 1,21, schmeckt und reagirt sau... ... durch freie Säuren nicht gefällt. — Die Bestandtheile des ... ...weinsteins gehen aus dem Obigen hervor. — Der Borsäureweinst... ...ischen Pharmakopöe *(Tartras borico-potassicus)* unterscheidet si... dem vorhergehenden darin, dass zu dessen Darstellung kein Borax ... Borsäure angewandt wird, derselbe an der Luft trocken blei... ...nach in Pulverform dispensirt werden kann. Die Flamme ... ...verbrannten Weingeistes erscheint auch ohne vorgängigen Zusa... Schwefelsäure grün gefärbt.

Man erkennt den Boraxweinstein als solchen an seinem Verhalten b... ... auf Platinblech oder in einem flachen Porcellanschälchen über de... ...lampe — er schmilzt, bläht sich auf, entwickelt empyreumatische ... und hinterlässt einen kohligen Rückstand, welcher feuchtes Curcumapapier ... beim Uebergiessen mit mässig verdünnter Schwefelsäure stark aufbraust u... der Flamme darüber abbrennenden Weingeistes eine grüne Färbung ertheilt... ... findet übrigens auch mit dem unverkohlten Pulver statt, jedoch abe... erst nach vorgängigem Zusatze von Schwefelsäure. — Die Reinheit ergi... daraus, dass das Pulver beim Uebergiessen und Schütteln mit der doppelte... Wassers ohne allen Rückstand (überschüssiger Weinstein, weinsaurer K... einer klaren Flüssigkeit gelöst wird, welche beim Vermischen mit dem do... Volum guten Schwefelwasserstoffwassers weder bräunlich (Kupfer), noch g... (Eisen) gefärbt wird.

13. Essigsaures Kali.

$KO\bar{A}c = 98{,}2$.

(Kali aceticum. Acetas kalicus. Terra foliata Tartari.)

Essigsaures Kali.

§ 213. Eine beliebige Menge reinen concentrirten Essigs wird in einem Porcellantopfe erwärmt und hierauf mit zweimal gereinigtem kohlensauren Kali oder mit krystallisirtem zweifach-kohlensauren Kali, welches man allmälig unter Umrühren zufügt, versetzt, so lange als noch Aufbrausen stattfindet und bis eine mittelst rothen Lackmuspapiers erkennbare schwachalkalische Reaction sich zeigt. Die Flüssigkeit wird dann noch eine Zeitlang warm gehalten und darauf vorsichtig noch etwas concentrirter Essig zugefügt, bis mittelst blauen Reagenspapiers eine schwache saure Reaction bemerklich wird. Auf 3 Theile concentrirten Essigs von 1,038 spec. Gewicht wird man sehr nahe 1 Theil wasserleeres kohlensaures Kali oder etwas weniger als $1^1/_3$ Th. zweifach-kohlensaures Kali bedürfen.

Will man die bei der eben beschriebenen Operation entweichende Kohlensäure auf irgend ein anderes Salz (einfach-kohlensaures Kali, kohlensaure Magnesia) übertragen, so benutzt man zu diesem Zwecke die S. 422 beschriebene Vorrichtung und lässt die wässerige Lösung des alkalischen Salzes langsam in die Säure einfliessen.

Die gewonnene Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat dann in eine Schaale abgegossen, im Sandbade bis zur Bildung einer starken Salzhaut verdunsten gelassen, darauf unter fortdauerndem Umrühren mit einem Porcellanspatel vollends eingetrocknet und noch warm in die bereitstehenden etwas erwärmten Gefässe gefüllt.

Das officinelle essigsaure Kali ist ein weisses krystallinisch-schuppiges Salzpulver, in vollkommen trockenem Zustande in 100 Theilen 48,07 Kali und 51,93 Essigsäure enthaltend; erwärmt, kommt es bei nahe 300° in feurig-flüssigen Fluss und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, krystallinischen Masse; über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, wird es unter Entwickelung brenzlicher Producte zersetzt. Das trockene Salz zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst, daher es nicht in Pulver- und Pillenform angewandt werden kann. Aus einer gesättigten wässerigen Lösung des reinen Salzes krystallisirt in der Kälte krystallwasserhaltiges Salz in grossen wasserhellen Säulen aus, welche in gut verschlossenen Gefässen ohne zu zerfliessen sich aufbewahren lassen. Es ist auch in Weingeist sehr löslich. Kohlensäuregas fällt aus letzter Lösung viel kohlensaures Kali aus und es entsteht dabei auch etwas Essigäther. Die wässerige Lösung reagirt sehr schwach alkalisch, ist farblos, riecht schwach nach Essigsäure, schmeckt stechend salzig und bietet alle Reactionen dar, welche den Kali- und Essigsäuresalzen eigenthümlich sind.

Eine wässerige Lösung von essigsaurem Kali von einem spec. Gewicht = 1,175—1,180 führt in der preuss. Pharmakopöe den Namen *Kali aceticum solutum* (*Liquor Kali acetici*) und enthält $^1/_3$ oder $33^1/_3$ % Salz gelöst. Das *Kali aceticum solutum* der österreichischen Pharmakopöe enthält bei einem spec. Gewicht = 1,200 gegen 38 % an Salz. Zur Gewinnung dieser Präparate ist es übrigens nicht nothwendig, des trockenen Salzes sich zu bedienen, sondern es reicht hin, die ursprüngliche neutrale oder kaum merklich sauer reagirende Flüssigkeit unmittelbar nur soweit zu verdunsten, bis eine erkaltete Probe das gesetzlich erforderte spec. Gewicht zeigt oder etwas darüber, in letzterem Falle dann durch Zusatz von destillirtem Wasser zu reguliren.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das essigsaure Kali sowohl im trockenen als im wässerigen Zustande an seinem Verhalten gegen Eisenchloridlösung und aufgelöstes weinsaures Natron. Das erstere Reagens zu etwas von der Auflösung des Salzes zugefügt, ruft sogleich eine dunkelrothe Färbung hervor, das zweite bewirkt einen krystallinischen weissen Niederschlag. — Die ausreichende Reinheit ergiebt sich aus der reinen weissen Farbe, der vollständigen Löslichkeit in gleichviel Wasser zu einer

Flüssigkeit, wovon einige Tropfen mit wenig reinem Wasser vermischt diesem keine oder doch nur eine sehr schwache alkalische Reaction ertheilen, und welche auch in höchst rectificirten Weingeist getröpfelt keine Trübung erfährt (gegenfalls sind fremde, in Weingeist wenig lösliche Salze in zu erheblicher Menge vorhanden). Ferner darf auch die wässerige Lösung beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Färbung zeigen, welche auf irgend welche metallische Verunreinigung hinweisen würde.

14. Kalium und Schwefel.

Schwefel-Kalium.

§ 214. Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehrfachen Verhältnissen, verschiedene Kalium-Schwefelverbindungen (KS, KS^2, KS^3, KS^4, KS^5) damit erzeugend, welche auf verschiedene Weise, sowohl unmittelbar als auch mittelbar (Reduction von stark erhitztem schwefelsauren Kali mittelst darüber geleiteten Wasserstoffgases, Schwefelwasserstoffgases, Schwefelkohlenstoffdampfes, Glühen mit Kohle u. s. w.), sich darstellen lassen. Das schon längst unter dem Namen Schwefelleber (*Hepar Sulfuris* oder *Kalium sulfuratum Ph. Bor.*) als Arzneimittel übliche Präparat, durch Zusammenschmelzen einer Mischung aus kohlensaurem Kali und Schwefel gewonnen, ist keine reine Verbindnng, sondern ein Gemenge aus Mehrfach-Schwefelkalium mit veränderlichen Quantitäten von schwefelsaurem, schwefelig- und unterschwefeligsaurem Kali und kohlensaurem Kali, je nach den Verhältnissen der angewandten Materialien und je nach der Höhe und der Dauer der Erhitzung. Wenn das Verhältniss des Schwefels zu dem des vollkommen trockenen kohlensauren Kali's sich genau wie 58,22 zu 100 verhält und das Schmelzen bei beginnender Rothglühhitze bis zum ruhigen Fliessen der Masse unterhalten wird, so ist alle Kohlensäure entwichen, und das Präparat besteht nun aus Dreifach-Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali, nämlich:

Vorgang beim Zusammenschmelzen von Schwefel und kohlensaurem Kali.

$$\underbrace{4KOCO^2}_{276,8 \text{ kohlens. Kali.}} + \underbrace{10S}_{160 \text{ Schwefel.}} = KOSO^3 + 3KS^3 + 4CO^2.$$

Wird die Erhitzung nur so lange unterhalten, bis das Gemenge in eine gleichförmige breiige Masse verwandelt ist, so entsteht weit weniger schwefelsaures Kali, an dessen Stelle aber unterschwefeligsaures, und es bleibt kohlensaures Kali unzersetzt; letzteres ist auch der Fall, wenn die Menge des angewandten kohlensauren Kali's das obige Verhältniss übersteigt und die Temperatur der schmelzenden Masse nicht über die Rothglühhitze hinaus gesteigert wird; im entgegengesetzten Falle wird unter Zersetzung dieses überschüssigen kohlensauren Kali's eine niedrigere Schwefelungsstufe (KS^2) gebildet. — Erhitzt man in höherer Temperatur ein Gemeng von Schwefel und kohlensaurem Kali nahe zu gleichen Theilen, wie es von einigen Pharmakopöen vorgeschrieben wird, so verbrennt viel Schwefel, und das Product enthält Fünffach-Schwefelkalium; mit mehr Schwefel kann Kalium sich nicht verbinden.

Man unterscheidet in den Officinen zwei Arten von Kalischwefelleber, nämlich:

Reine Schwefelleber.

a. *Kalium sulfuratum pro usu interno.* Zur Darstellung wird reines kohlensaures Kali und reiner Schwefel angewandt und die Schmelzung, da der Bedarf nicht gross ist, in einem irdenen Gefässe, am besten in einem unglasirten Topfe, vorgenommen. Man lässt in letzterem Falle die Masse in dem Topfe erkalten, schlägt letzteren dann entzwei, löst die anhängenden Scherben ab und zerstösst die Masse in einem eisernen Mörser zu grobem Pulver, welches man in einem luftdicht zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. Es ist ein gröbliches Pulver von röthlich

gelber Farbe, riecht nach Schwefelwasserstoff, schmeckt ebenso und gleichzeitig laugenhaft, wird an der Luft feucht, absorbirt dabei Sauerstoff, wird weiss und erleidet dabei eine Umwandlung in unterschwefeligsaures Kali. Es löst sich leicht in Wasser, aber nur zum Theil in Weingeist. Die Auflösung besitzt Farbe, Geruch und Geschmack des Pulvers. Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoffgas in reichlicher Menge, während gleichzeitig Schwefel niederfällt. Auflösungen von Salzen werden dadurch weiss, Auflösungen von Metallen aber verschieden farbig niedergeschlagen, je nach der Art des Metalles. Die in Arsen-, Antimon-, Zinn- und Goldlösung erzeugten Niederschläge sind in einem Ueberschusse der Schwefelkaliumlösung löslich.

b. *Kalium sulfuratum pro balneo.* Dieses wird unter Anwendung von einmal gereinigtem kohlensauren Kali und gepulvertem Stangenschwefel bereitet und enthält natürlich alle Verunreinigungen dieser beiden Stoffe. Die Schmelzung wird in einem Grapen von Gusseisen ausgeführt, wodurch etwas Schwefeleisen erzeugt wird, welches dem Präparat einen Stich in das Grünliche ertheilt. Rohe Pottasche anzuwenden, wie es allerdings die preussische und österreichische Pharmakopöe gestatten, ist nicht anzurathen, weil in solchem Falle wegen des zuweiligen bedeutenden Gehalts der rohen Pottasche an fremden Substanzen die Schmelzung erschwerende, die Erhitzung verhältnissmässig sehr hoch gesteigert werden muss, was eine sehr schnelle Zerstörung der Schmelzgefässe zur Folge hat. Empfehlenswerth dagegen ist das zuerst von Wittstein vorgeschlagene Verfahren auf diesem Wege, welches darin besteht, dass man in einem eisernen Kessel oder einem gusseisernen Grapen von der Form einer Sandcapelle ein Gemenge aus 16 Theilen vollkommen trockenem gepulverten rohen kohlensauren Kali, 8 Th. gepulvertem Schwefel und 8 Th. Wasser über freiem Feuer unter fortdauerndem Umrühren eintrocknet. Unter Aufschäumen entweicht die Kohlensäure, und das Ganze verwandelt sich in eine krümelige trockene Masse von gelbbrauner Farbe, welche im Wesentlichen ein Gemeng ist aus Dreifach-Schwefelkalium, unterschwefligsaurem und wenig kohlensaurem Kali. Sehr zweckmässig kann man hierbei die bei der Bereitung von zweimal gereinigtem kohlensauren Kali durch Krystallisation verbleibende Mutterlauge verwenden, nachdem man durch einen vorläufigen Eintrocknungsversuch im Kleinen deren Gehalt an trockenem Salz ermittelt hat.

Rohe Schwefelleber.

Man erkennt die Schwefelleber leicht am äusseren Ansehen und besonders an dem beim Uebergiessen mit einer Säure in reichlichem Maasse sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgase. Die gute Beschaffenheit des zur inneren Anwendung bestimmten Präparats ergiebt sich aus der rein röthlichgelben Farbe, der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser und der rein weissen Farbe des beim Zusatz einer verdünnten Säure zur wässerigen Lösung entstehenden Niederschlages.

Erkennung der Schwefelleber.

Kaliumsulfhydrat, KS, HS, wird erhalten, wenn in eine Auflösung von Aetzkali Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet wird. Die Lösung ist farblos, löst in der Wärme Schwefel unter Entweichen von Schwefelwasserstoff auf und färbt sich gelb; ein zweites Aequivalent Kalihydrat (KO, HO) ruft damit nicht die Entstehung von Einfach-Schwefelkalium hervor, sondern beide Verbindungen bleiben nebeneinander bestehen.

15. Chlorkalium.

KCl = 74,7.

(*Kalium chloratum, Chloretum kalicum, Kali muriaticum, Sal digestivum s. febrifugum Sylvii**).

§ 215. **Chlorkalium** wird bei manchen chemischen Operationen als Nebenproduct gewonnen, so z. B. bei Ausscheidung von Weinsäure aus Weinstein, bei Darstellung von Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali; es kommt auch natürlich vor, so in manchen Salzablagerungen (Sylvin,

Chlorkalium.

*) De le Boë Sylvius war Mitte des 17. Jahrhunderts Professor der Medicin in Leyden.

Chlorkalium. reines Chlorkalium, Carnallit, ein Doppelsalz aus Chlorkalium, C magnesium und Wasser), Soolquellen und im Meerwasser. In pharma tischen Laboratorien kann es nöthigenfalls auch unmittelbar durch tralisation von kohlensaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure und Krys sirenlassen der concentrirten Flüssigkeit dargestellt werden.

Es bildet wasserleere farblose Würfel, welche nicht hygrosko sind, bittersalzig schmecken, in 3 Theilen Wasser von 15° C. un weniger als dem gleichen Gewichte siedenden Wassers, auch etwa Weingeist löslich sind. Schüttet man pulverisirtes Chlorkalium in 4fache seines Gewichts kalten Wassers, so bewirkt es, indem es löst, eine Erniedrigung der Temperatur um 11,4° C., während C natrium unter gleichen Verhältnissen die Temperatur nur um 1,9° C niedrigt. Das Chlorkalium ist daher vor allen Salzen zur Bereitung erkältenden Mischungen (vgl. S. 52) geeignet. In starker Glühhitze sch es, ohne dabei erheblich an Gewicht zu verlieren.

Dessen Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Chlorkalium als solches an dem eben beschriebenen Verh beim Auflösen und dem Verhalten dieser Lösung gegen Auflösungen von W säure, Platinchlorid und salpetersaurem Silberoxyd. Die Reinheit ergiebt hinreichend aus dem Nichtgefälltwerden der Lösung weder durch Schwefelwa stoffwasser noch durch kohlensaures Kali, und endlich aus der violetten Fär welche es der Weingeistflamme ertheilt, wenn etwas davon, nachdem es zu P zerrieben worden, auf dem Oehre des Platindrahts in die Flamme gebracht

16. Bromkalium.

KBr = 119,2.

(*Kalium bromatum*, *Brometum kalicum*, *Kali hydrobromicum s. bromhydri*

Bromkalium. § 216. In einem Glaskolben mit flachem Boden, welcher von den dar behandelnden Substanzen nur etwa bis zu $^1/_3$ angefüllt wird, übergiesst man Eisenfeile mit 15—20 Th. reinen Wassers und fügt dazu in kleinen Portionen unter Umschütteln 2 Th. Brom. Man wartet mit dem Zusatze einer neuen Po Brom ab, bis die anfangs sich braun färbende Flüssigkeit wieder farblos fast farblos geworden, und nimmt sich dabei vor dem Einathmen der äu schädlichen Bromdämpfe wohl in Acht. Nachdem in dieser Weise alles Brom getragen und alle braune Farbe verschwunden, ist die Verwandlung des B in Eisenbromür vollendet. Die blassbläulichgrüne Flüssigkeit wird nun, ohne das überschüssige Eisen zu entfernen, in einer Porcellanschaale bis zum S erhitzt und dazu unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen oder p lanenen Spatel aufgelöstes reines einfach- oder zweifach-kohlensaures Kal zur schwach alkalischen Reaction zugefügt. Unter Aufbrausen entweicht Ko säure, während alles Eisen in Gestalt eines schmutziggrünen Niederschlages, eher allmälig rostfarben wird, niederfällt. Man giesst das Ganze auf ein F süsst nach Ablauf der Flüssigkeit den Rückstand im Filter (Eisenoxydhydrat) wiederholtes Uebergiessen mit heissem destillirten Wasser wohl aus und endlich die gesammten Filtrate im Sandbade verdunsten. Sobald die Verdun so weit gediehen ist, dass die rückständige Flüssigkeit nur etwa noch dem fachen des angewandten Broms entspricht, filtrirt man, wenn nöthig, aber und stellt die Schaale an einem mässig warmem Orte zur weiteren langsa Verdunstung und Krystallisation bei Seite.

Das Bromkalium krystallisirt in stark glänzenden, bisweilen zu Sä verlängerten oder zu Tafeln verkürzten Würfeln; diese sind wasser bestehen in 100 Th. aus 33,37 Kalium und 66,63 Brom, sind in Wa sehr löslich, weniger in Weingeist. Die wässerige Lösung ist farb- geruchlos, neutral, schmeckt stechend salzig, lässt verdünnte Aetzsubli

lösung ungetrübt (Unterschied von Iodkalium), bringt in Quecksilberoxydul-, Blei- und Silberoxydlösung weisse Niederschläge hervor, und wird durch Chlorwasser gelb gefärbt (Unterschied von Chlorkalium).

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Bromkalium als solches an der Entwickelung von gelbrothen Bromdämpfen, wenn eine kleine Probe mit saurem schwefelsaurem Kali gemengt in einem schmalen Probircylinder über der Weingeistflamme erhitzt wird. — Die Reinheit, d. h. das Unvermischtsein mit fremden Salzen, wird am besten mittelst einer Höllensteinlösung ermittelt, welche in 100 Theilen $6^1/_3$ Th. salpetersaures Silberoxyd enthält. Man zerreibt 100 Grane des fraglichen Bromkaliums zu Pulver, wägt von diesem letzteren 10 Grane ab, löst in einem Becherglase oder Setzkölbchen genau in einer Unze Wasser auf, setzt etwas reine Salpetersäure hinzu und darauf von der erwähnten Silberlösung so lange, als noch bei jedesmaligem Zusatze eine Trübung eintritt, und wägt endlich, wieviel Grane von der Silberlösung verbraucht worden. Wenn das Bromkalium rein war, so wird die verbrauchte Menge der Silberlösung sehr nahe 226 Grane betragen. Beträgt sie erheblich mehr, so enthielt es Chlorkalium eingemengt, erheblich weniger deutet auf anderweitige fremde Salze. Man kann auch, ohne auf das Gewicht der Silberlösung zu achten, den Niederschlag (Bromsilber) sammeln, vollständig aussüssen, trocknen und wägen. 10 Gran reines Bromkalium liefern 15,77 Gr. Bromsilber, 10 Gr. Chlorkalium dagegen 19,21 Gr. Chlorsilber. Durch eine Beimischung von Chlorkalium zum Bromkalium muss daher das Gewicht des Silberniederschlages vermehrt, durch Salze anderer Art aber vermindert werden (vgl. **Anweisung zur Prüfung chemischer Arzneimittel** etc. 1866. S. 158.).

Um Bromkalium speciell auf Chlorkalimetalle qualitativ zu prüfen, vermengt man etwa 50 Gran (3 Gramme) desselben mit gleichviel chromsaurem Kali, schüttet das Gemeng in eine kleine tubulirte Retorte, deren Hals bis in die Wölbung einer kleinen langhalsigen Vorlage hinabreicht, giesst darauf durch den Tubus rauchende Schwefelsäure auf das Salzgemeng und verschliesst den Tubus schnell mit einem Glasstöpsel. Eine gelinde Erwärmung der Retorte mittelst einer kleinen Weingeistlampe reicht aus, um alsbald das Ueberdestilliren einer blutrothen Flüssigkeit zu veranlassen. Man giesst etwas Wasser und darauf Salmiakgeist in die Vorlage. War das Bromkalium frei von Chlorkalium, so ist nur Brom überdestillirt nämlich: $3KBr + 2KOCrO^3 + 13HOSO^3 = 5(KOHO2SO^3) + Cr^2O^3 3SO^3 + 8HO + 3Br$) und die ammoniakalische Mischung enthält nur Bromammonium, erscheint somit farblos. War jedoch Chloralkalimetall vorhanden gewesen, so ist dem Brom eine entsprechende Menge Chromacichlorid, nämlich: $K\dot{C}l + KOCrO^3 + 4HOSO^3 = 2(KOHO2SO^3) + Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{O^2}{Cl}$), beigemischt und die ammoniakalische Mischung erscheint durch chromsaures Ammoniumoxyd gelbgefärbt (vgl. S. 123).

17. Iodkalium.

KI = 166,2.

(*Kalium iodatum, Iodetum kalicum, Kali hydroiodicum s. iodhydricum*).

Iodkali

§ 217. Man übergiesst in einer geräumigen Porcellanschaale 30 Gewichtsth. Iod mit der 6—8fachen Menge Wasser und fügt dazu unter fortwährendem Umrühren mit einem eisernen oder porcellanenen Spatel und in kleinen Portionen 10 Theile reine Eisenfeile allmälig zu. Es entsteht Eiseniodür, dessen Auflösung Iod in reichlicher Menge aufnimmt, wodurch die Flüssigkeit sich auch bald dunkelrothbraun färbt. Dabei wird Wärme entwickelt, daher eine künstliche Erwärmung überflüssig, und sogar bei Bearbeitung grösserer Mengen, um eine zu hohe Erwärmung zu vermeiden, der Zusatz des Eisens langsam und nur in kleinen Portionen geschehen darf. Wenn man nur mit kleinen Mengen arbeitet, so z. B. mit 30 Drachmen Iod, kann man auch anstatt einer Porcellanschaale einen Glaskolben mit flachem Boden, sogenannten Setzkolben, benutzen, worin man Iod und Wasser bringt und unter stetem Schütteln das Eisen allmälig einträgt. Nachdem alles Eisen zugesetzt worden, nimmt, in dem Maasse als man mit dem Umrühren oder Umschütteln fortfährt, die Färbung allmälig ab und geht zuletzt in das Blassgrüne über. Die Flüssigkeit enthält nun Eiseniodür (FeI) in Auflösung und das im Ueber-

Bereitung von Iodkalium.

schuss angewandte Eisen in Suspension. Man lässt absetzen, filtrirt und oder Kolben und ebenso das Filter mit reinem Wasser wohl aus. bringt man in einer geräumigen eisernen Schaale eine Auflösung v trockenem chlorkaliumfreien kohlensauren Kali in der achtfachen M oder von 25 Theilen zweifach-kohlensaurem Kali in der fünffachen M zum Sieden und trägt in diese, ohne das Sieden zu unterbrechen, Umrühren mit einem eisernen Spatel und in einem dünnen Strahle d lösung ein. Unter starkem Aufbrausen entweicht Kohlensäure, und schmutziggraugrüne Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul ve durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft allmälig in braunsch oxyduloxydhydrat. Nachdem alle Eisenlösung eingetragen worden mit Lackmuspapier ob die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt; soll Erwarten nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas Kalilösung z hält das Sieden dann noch eine kurze Weile. Hierauf wird der Inha auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand ausgegossen, nach volls tropfen der Niederschlag in den Kessel zurückgegeben, mit heissem rührt, von Neuem colirt und dieselbe Operation mit dem Rückstand Mal wiederholt (bei Arbeit im Kleinen kann man sich damit begnüge niederschlag in einem Filter zu sammeln und darin durch wieder giessen mit neuen Mengen heissen destillirten Wassers auszusüssen) Flüssigkeit wird hierauf in den gereinigten Kessel zurückgegeben, kocht, bis sie ungefähr nur noch das 3—4fache vom angewandten und endlich filtrirt. Kessel und Filter werden gut ausgesüsst, und Filtrat wird in einer Porcellanschaale mit möglichst flachem Boden Wänden im Sandbade verdunsten gelassen, bis eine Salzhaut sich ginnt. Man lässt nun die Schaale an einem warmen Orte möglichs kalten. Nach 24 Stunden wird die Lauge von den Krystallen in Schaale abgegossen, damit weiter wie im Vorhergehenden verfahren oft wiederholt, als sich noch reine Krystalle erzeugen. Die gesamm werden in einen Trichter, dessen untere Oeffnung durch einige grös oder auch einen Glasstöpsel lose verschlossen wird, gebracht, gut lassen und endlich über vielfach aufeinandergelegtes weisses Fliess breitet und an einem warmen Orte vollends ausgetrocknet. Man erh schnitte $\frac{1}{4}$ Iodkalium mehr, als man Iod in Arbeit genommen, also Iod 5 Pfund Iodkalium.

In der letzten Mutterlauge und dem Papier, worauf die Krystalle getrock nebst etwas Iodkalium alles kohlensaure Kali, welches überschüssig angew ebenso die geringe Menge Chlorkalium, welche das zweimal gereinigte kohlen enthielt, wenn solches benutzt wurde, zurückgeblieben. Um aber auch dieses I verloren zu geben, werden die Papiere in einer eisernen Kelle verbrannt, d Kohle ausgelaugt, die Lauge concentrirt und der zuerst erwähnten Mutter Das Ganze wird mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction ve auf entweder mit Quecksilberchloridlösung gefällt, oder, wenn man des Qu nicht bedarf, mit einer angemessenen Menge Eisenchloridflüssigkeit vermisch (vgl. S. 138), so lange als noch violette Dämpfe übergehen. — Man kann auch Lauge zur Trockne eindampfen, das trockene Salz in einer eisernen Kelle s in einen eisernen Pillenmörser ausgiessen, nach dem Erkalten zu Pulver zerre mit dem 6fachen Gewichte höchst rectificirten Weingeistes heiss digeriren, w das Iodkalium gelöst wird, die fremden Salze aber zurückbleiben. Man setzt Filtrate etwas Wasser zu, destillirt den Weingeist ab und lässt dann das krystallisiren.

Dessen Eigenschaften.

Das Iodkalium bildet farblose, klare oder auch trübe W der, Dodekaëder, von denen die ersteren zuweilen tafelförm oder verkürzt sind. Es ist wasserleer, wird in feuchter Luf offenen Gefässen erhitzt, schmilzt es noch unterhalb der I und verdampft; beim Erkalten gesteht es zu einer krystalli cellanartigen Masse. Es ist geruchlos, schmeckt scharf s löst sich in weniger als seinem gleichen Gewichte Wasser tender Temperaturerniedrigung auf, und in 16 Th. kaltem h

cirten Weingeist. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt salzig bitter, reagirt schwach alkalisch, lässt aber Kalkwasser ungetrübt und vermag auf 1 Th. aufgelösten Salzes noch fast $^3/_4$ Th. Iod aufzunehmen, ohne dass beim Verdünnen mit Wasser eine Ausscheidung von Iod stattfindet; die Auflösung ist dunkelbraun. Lösungen von Blei-, Wismuth-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalzen werden dadurch verschiedenfarbig gefällt; Lösungen von Eisenchlorid, von Eisenoxydsalzen, ebenso Chlor, Brom, Untersalpetersäure und salpetrige Säure scheiden Iod aus, nicht aber reines Stickoxyd und reine Salpetersäure; Lösungen von Bittersalz und von Alaun veranlassen die Bildung von schwefelsaurem Kali und die Mischungen färben sich durch Ausscheidung von Iod bald braun. Wird eine wässerige Iodkaliumlösung in einer Silberschaale verdunstet, so entsteht Iodsilber, und die Flüssigkeit wird stark alkalisch.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Iodkalium als solches theils am äusseren Ansehen, theils an dessen Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe mit trockenem sauren schwefelsauren Kali in einem trockenen engen Probircylinder (es werden sofort violette Dämpfe sichtbar), theils an dem Verhalten einer kleinen Probe der wässerigen Lösung gegen Chloroform nach vorgängigem Zusatze eines Tropfen Chlorwassers oder Eisenchloridlösung (wird nämlich ein nadelkopfgrosses Stückchen von dem Präparate in einem Reagircylinder in einem Tropfen Wasser gelöst, darauf ein Tropfen Chlorwasser oder verdünnte Eisenchloridlösung, dann Chloroform und nach dem Schütteln etwas Wasser zugefügt, so sammelt sich das Chloroform am Boden und erscheint durch aufgenommenes Iod schön carmoisinroth gefärbt). — Die Prüfung des Iodkaliums in Betreff der Reinheit kann eine allgemeine und eine specielle sein. Die erstere hat zum Zwecke, die Abwesenheit fremder Substanzen überhaupt, die zweite die Art dieser letzteren nöthigenfalls festzustellen.

Die allgemeine Prüfung kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden, nämlich:

a. mittelst Wasser und Weingeist: man zerreibt eine grössere Menge (etwa 1 Unze) von den Krystallen in einem Mörser zu grobem Pulver, nimmt von diesem 10 Gran, übergiesst sie in einem Probircylinder mit etwa 10—12 Tropfen Wasser und schüttelt — es muss eine vollständige Auflösung stattfinden und diese auch beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum höchst rectificirten Weingeistes nicht getrübt werden. Gegenfalls enthält das Präparat irgend welche fremde, in Wasser oder Weingeist wenig lösliche Einmengungen (schwefelsaures, kohlensaures, salpetersaures, iodsaures Kali);

b. durch Fällung von Iodsilber und dessen quantitative Bestimmung: man wägt, wie im Vorhergehenden angegeben, 10 Gran von dem Präparate ab, übergiesst in einem Kölbchen mit etwa 1 Unze Wasser, fügt nach geschehener Lösung aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd in geringem Uebermaasse hinzu und darauf 60 Gran Aetzammoniakflüssigkeit und schüttelt. Man giesst die ammoniakalische Mischung auf ein vorher genässtes doppeltes Filter, welche beide gleich schwer sind, süsst den Niederschlag aus, trocknet ihn bei der Temperatur des siedenden Wassers vollständig aus und wägt. War das Iodkalium rein, so beträgt das von 10 Granen desselben erhaltene Iodsilber sehr nahe oder genau 14 Gran, weniger dagegen, wenn das Iodkalium mit anderweitigen Salzen vermengt war, welche Silberlösung nicht fällen (z. B. Salpetersäuresalze), oder deren Niederschläge in Salmiakgeist löslich sind. Zu diesen letzteren gehören die Chlor- und Bromalkalimetalle, daher bei deren Anwesenheit das ammoniakalische Filtrat beim Uebersättigen mit Salpetersäure eine weisse Trübung erleidet, durch Ausscheidung von Chlor- oder Bromsilber, welches letztere sich speciell dadurch erkennen und von dem ersteren unterscheiden lässt, dass beim Digeriren mit Chlorwasser und nachherigen Zusetzen von Chloroform eine gelbe Färbung des letzteren verursacht wird;

c. mittelst Quecksilberchlorids nach Marozeau: man löst in einem passenden Kölbchen 5 Gran von dem feinzerriebenen und vollkommen trockenen Salze in 3 Unzen Wasser auf und setzt dazu unter fortdauerndem Schütteln eine

Auflösung von 2 Granen Quecksilberchlorid in 2 Unzen Wasser allmälig zu
Anfangs entstehende röthlichweisse Trübung muss bis zuletzt beim Umsc
vollständig wieder verschwinden. Verschwindet zu irgend einem Zeitpunkt
bevor alle Quecksilberchloridlösung zugesetzt worden, auch nach längerem
teln die Trübung nicht vollständig, so ist dem Iodkalium ein fremdes Salz
mengt, und zwar um so mehr davon, je früher die dauernde Trübung eint
Diese Prüfung beruht darauf, dass beim Eingiessen von aufgelöstem Queck
chlorid in aufgelöstes Iodkalium in den angegebenen Verhältnissen Chlor
und Quecksilberiodid entstehen, welches letztere von dem unzersetzt gebli
Iodkalium aufgelöst wird und zwar durch Bildung eines in dieser Verdü
noch löslichen Iodsalzes, nämlich:

$$2KI\ (= 332{,}4) + HgCl\ (= 135{,}5) = KCl + HgI, KI.$$

Beträgt nun die Menge des Iodkaliums weniger, als den obigen Verhäl
entspricht, was z. B. der Fall ist, wenn in den in Anwendung genommene
etwas von einem anderen Salze sich befindet, so kann nicht alles Quecksilb
aufgelöst erhalten werden, und es sondert sich eine entsprechende Me
rothes Pulver ab, vorausgesetzt nämlich, dass beide Lösungen in dem ang
nen Grade der Verdünnung bereitet seien, da in concentrirterer Lösung
dings eine iodquecksilberreichere Verbindung existiren kann.

Specielle Prüfung des Iodkaliums. Wenn auf die eine oder die andere Weise eine Verfälschung oder Ve
nigung des Iodkaliums überhaupt sich ergeben hat, so richtet sich die spe
Prüfung nöthigenfalls zunächst auf

a. Chlor- und Bromalkalimetalle: man verfährt genau wie i
hergehenden unter b angegeben;

b. kohlensaures Alkali: man tröpfelt etwas von der wässerigen
des Salzes in verdünnte Chlorwasserstoffsäure — bei Anwesenheit eines
sauren Alkali's entwickeln sich Gasblasen;

c. Schwefelsäure- und Phosphorsäuresalze: man versetzt
Vorhergehenden gewonnene saure Mischung mit einigen Tropfen aufgelösten
baryums — bei Anwesenheit eines schwefelsauren Alkali's entsteht eine
Trübung. Ist die Mischung klar geblieben, ein Schwefelsäuresalz folglich
vorhanden, so neutralisirt man die saure Mischung mit Salmiakgeist —
auch hierbei keine Trübung eintreten, gegenfalls kann ein phosphorsaures
vorhanden sein;

d. salpetersaures Alkali, besonders salpetersaures Natron,
durch Weingeist, worin es löslich ist, nicht erkannt werden kann: man w
einem Porcellanschälchen 5 Gran von dem zerriebenen Salze, dann ebe
schwefelsaures Silberoxyd ab, zerreibt mit etwas Wasser wohl unter ei
filtrirt, versetzt das Filtrat zunächst mit concentrirter Eisenvitriollösung un
auf behutsam mit reiner concentrirter Schwefelsäure — es wird, bei Anwe
eines salpetersauren Alkali's, an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitssch
eine farbige Zone sich zeigen.

Nicht selten enthält das Iodkalium in Folge der Bereitungsweise g
Spuren von iodsaurem Kali beigemengt, welche dessen Anwendung zuweil
einträchtigen. Um dieses zu ermitteln, löst man etwas von dem Salze in
Reagircylinder in Wasser auf, fügt dazu etwas stark verdünnte reine Sch
säure, darauf Chloroform und schüttelt — beim Vorhandensein auch der kl
Menge iodsauren Kali's wird das abgelagerte Chloroform röthlich gefärbt e
nen. — Man reinigt iodsäurehaltiges Iodkalium am besten durch Auflö
heissem Weingeist, Filtriren der noch heissen Lösung und Krystallisiren
Wird solches Iodkalium in etwa der 100fachen Menge Wassers gelöst,
etwas Stärkekleister und wenig Salzsäure zugefügt, so bleibt das Gemisch
färbt, wenn die Salzsäure frei ist von freiem Chlor und ebenso von Eisenc
Fügt man aber nun etwas in Wasser gelöstes käufliches Iodkalium zu, s
mehrentheils alsbald eine violette oder bläuliche Färbung ein, in Folge d
haltes des letzteren an iodsaurem Kali, obwohl eine wässerige Lösung de
teren allein, in gleicher Weise zunächst mit Stärkekleister und dann mit ve
ter reiner Chlorwasserstoffsäure versetzt, diese Reaction nicht giebt.

18. Cyankalium.

KCy = 65,2.

cyanatum, Cyanetum kalicum, irrthümlich auch *Kali hydrocyanicum.)*

18. Man übergiesst in einer mit einem eingeriebenen Glasstöpsel luftdicht essbaren Flasche 1 Th. geschmolzenes reines Kalihydrat mit 5—6 Th. ten Weingeistes, verschliesst die Flasche und befördert durch Umschütteln lösung und lässt dann durch ruhiges Stehen die Auflösung sich klären. sst darauf die klare Lösung von dem Bodensatze, welcher durch die in st unlöslichen fremden Gemengtheile des Aetzkali's gebildet ist, in ein Gefäss klar ab, umgiebt dieses mit vielem möglichst kalten Wasser oder und leitet nun in die Flüssigkeit das aus 2 Th. krystallisirtem Blutlaugen- ch Behandlung mit Schwefelsäure auf die S. 389 beschriebene Weise ent- Cyanwasserstoffgas ein, wobei man von Zeit zu Zeit die alkalische Lösung telt. Wenn keine Gasentwickelung mehr stattfindet, nimmt man die Flasche setzt den Stöpsel auf, lässt kalt werden und giesst endlich den breiigen uf ein Filter. Man bedeckt den Trichter mit einer Glasplatte, lässt gut n, süsst das in dem Filter zurückgebliebene krystallinische Cyankalium ig starkem Weingeist aus, presst zwischen Fliesspapier und trocknet es vollends aus, indem man es auf frisches Papier, welches man auf eine e Thonplatte legt, ausbreitet. Man bewahrt es dann in einem wohlver- Gefässe auf. Cyankalium. Gewinnung von Cyankalium.

dem eben beschriebenen Processe findet zwischen dem im Weingeiste Kaliumoxydhydrat und dem Cyanwasserstoff eine Wechselwirkung statt, dessen Wasser und Cyankalium entstehen, nämlich:

$$KOHO + HCy = 2HO + KCy.$$

tere, als in starkem Weingeiste wenig löslich, scheidet sich zum grössten us. Nimmt man, anstatt Weingeist, Wasser zur Auflösung des Aetzkali's, t zwar dieselbe Zersetzung statt, das Cyankalium bleibt aber gelöst und im Verdunsten der Lösung grösstentheils zersetzt (vgl. unten).

so erhalten bildet das Cyankalium ein weisses Salzpulver, welches, vollkommen ausgetrocknet, in 100 Th. 40,00 Cyan (= 41,5 Blau- und 60,00 Kalium enthält. Bei abgehaltener Luft erhitzt, schmilzt Zersetzung, bei Luftzutritt verwandelt es sich durch Absorption uerstoff zum Theil in cyansaures Kali (vgl. S. 400). Es ist in sehr löslich, sehr wenig in starkem Weingeist; siedender Wein- on 60 % löst es dagegen ziemlich reichlich auf; beim Erkalten sich Krystalle, welche denjenigen des Chlorkaliums gleichen. In ger Lösung ist das Cyankalium sehr leicht zersetzbar, und zwar st je nach der Menge des Wassers mehr oder weniger vollständig iumoxydhydrat und Cyanwasserstoff, daher die wässerige Lösung tark nach Blausäure riecht und sehr giftig wirkt. Bei längerem färbt sich die Lösung braun unter Bildung von sogenannter Azul- re. Wird die Lösung gekocht, so entweicht ein Theil der Cyan- stoffsäure als solche, während ein anderer Theil unter dem Einflusse kali's und Theilnahme von Wasser zu Ameisensäure, welche mit lkali sich verbindet, und Ammoniak, das fortgeht, sich umsetzt, h: Eigenschaften des Cyankaliums.

$$HCy + 3HO = C^2HO^3 + NH^3.$$

den Auflösungen der meisten Schwermetalle verursacht die wässe- Lösung des Cyankaliums Niederschläge, welche Verbindungen der tiven Metalle mit Cyan sind, und mehrentheils durch einen Ueber- von Cyankalium wieder gelöst werden, indem in Wasser lösliche Cyankalium und Metalllösungen.

Doppelcyanüre (Cyansalze) entstehen. Ueberhaupt ist die Neig Cyankaliums, Doppelcyanüre zu bilden, so gross, dass es viele so Zink, Eisen, Nickel, Kupfer, unter Entwickelung von Wasser löst, indem der Theil des Kaliums, welcher Cyan an das Metall sich auf Kosten des Wassers zu Kali oxydirt, so z. B. 2KCy + Zn = KCy, ZnCy + KO + H. Andere Metalle lösen sich nur tritt der Luft, deren Sauerstoff einen Theil des Kaliums oxydirt, mium, Silber, Gold; noch andere werden nicht gelöst, z. B. Qu und Platin. Auf diesem Verhalten beruht die technische Anwen Cyankaliums zur Darstellung von Gold- und Silberlösung behufs vanischen Vergoldung, Versilberung u. s. w. Man bedient sich j diesen letzteren Zwecken nicht des reinen, in der oben besch Weise dargestellten Cyankaliums, sondern des weit billigeren, n von **Liebig** angegebenen Verfahren gewonnenen, cyansaures Kali Präparats (vgl. § 222). In den Auflösungen der Cyanschwerm Cyankalium lassen sich übrigens die betreffenden Schwermetal immer in derselben Weise erkennen, wie in den Auflösungen ihre Salze. So werden z. B. Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und unter diesen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff und durch S ammonium entweder gar nicht oder doch nur sehr unvollkomme Silber, Quecksilber und Cadmium dagegen werden gefällt, doch auch hier ein grosses Uebermaass an Cyankalium in manchen F Zersetzung.

Verbindungen von Cyankalium mit Cyanschwermetallen.

Cyankalium wirkt sehr giftig.

Die leichte Zersetzbarkeit des Cyankaliums in Kali und Blausäure, Einflusse des Wassers und noch mehr auch der schwächsten Säuren, m es, wie schon erwähnt, der reinen Blausäure ähnlich wirkt. Es ist keinem Falle geeignet, als Ersatzmittel der Blausäure in der Anwendung mittel zu dienen, indem die sehr concentrirte Form, in welcher es die repräsentirt, die durch eine mehr oder weniger vorgeschrittene Zerset beigeführten Schwankungen im Blausäuregehalt noch weit erheblicher bei der so verdünnten officinellen Blausäure. Ausserdem ist auch die tion in kleinen Dosen bei der grossen Hygroscopität des Mittels fast Als Reagens ist aber das Cyankalium wichtig, indem es auf trocken fast alle Oxyde und Schwefelverbindungen der Schwermetalle reducirt, es selbst in cyansaures Kali oder in Schwefelcyankalium verwandelt w im Pharmaceut. Centralblatt 1853 und 1854). Am besten eignet sich Zwecken das reine Cyankalium.

Cyankalium wirkt sehr kräftig reducirend.

Dessen Erkennung.

Man erkennt das Cyankalium als solches leicht am Geruch und a dung von Berlinerblau, wenn etwas davon in Wasser gelöst, dann Ei oxydlösung und endlich Salzsäure zugesetzt wird.

19. Kalium-Eisencyanür.

$2KCy + FeCy + 3HO = 211{,}4.$

(**Gelbes Cyaneisenkalium**, fälschlich auch **blausaures Kal** *ferro-cyanatum s. Ferro-Kalium cyanatum, Cyanetum ferroso-kalicum,* lich auch *Kali borussicum s. zooticum.*)

Entstehung von Blutlaugensalz.

§ 219. Stickstoffhaltige Kohle (Hornkohle, Lederkohle, Fleischkohle) mit kohlensaurem Kali geglüht, liefert eine Cyanka tige Masse (vgl. S. 387). Wird diese mit kaltem Wasser ausgel die gewonnene Lauge (ehemals **Blutlauge**, *Lixivium Sanguinis,* mit Eisenoxydul haltigen Materialien (Magneteisenstein, Spath

) in Wechselwirkung gesetzt, so findet zwischen einem Theile des
iums und dem Eisenoxydul eine Wechselwirkung statt: es entsteht
xyd und Eisencyanür, welches letztere mit einem andern Theile
dert gebliebenen Cyankaliums zu einem Doppelcyanür, dem Ka-
encyanür, gewöhnlich Blutlaugensalz genannt, sich vereinigt,
ır nach folgenden Verhältnissen

$$3KCy + FeO = KO + 2KCy, FeCy.$$

ium-Eisencyanür scheidet sich beim Eindampfen und Erkaltenlassen
ge unter Aufnahme von Krystallwasser in Krystallen aus, während
i in der Mutterlauge zurückbleibt.

s Blutlaugensalz wird in grosser Menge in eigenen Fabriken berei- Dessen Eigenschaften und
es bedeutende Anwendung in mehreren Zweigen der Technik,
rs in der Färberei, findet, und den Chemikern als Material zur
ung der meisten übrigen Cyanverbindungen dient. Es bildet
lbe, durchscheinende, rechtwinkelige, quadratische Tafeln oder
Säulen (viergliederig) mit abgestumpften Ecken und Endkanten,
s solchen Krystallen bestehende Aggregate, schmeckt süsslich-bit-
geruchlos, verwittert in warmer Luft und wird unter Verlust des
lwassers fast farblos; das krystallisirte Salz enthält in 100 Th.
Cyankalium, 25,28 Eisencyanür und 12,76 Krystallwasser. Es ist
h. heissem und 4 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich.
zersetzt das in der Verbindung enthaltene Cyankalium nicht, wie
mit dem reinen Cyankalium der Fall ist, die Lösung enthält dem-
eine Blausäure und wirkt nicht giftig. Wird aber die verdünnte
ge Lösung in einem Destillationsapparate längere Zeit siedend er-
so tritt allerdings eine Zersetzung ein; man erhält ein Blausäure
s Destillat, und die rückständige Flüssigkeit lässt Eisenoxyd fallen.
scher und reichlicher geht bei gleichzeitiger Anwendung einer Säure Verhalten zu Säuren.
rsetzung vor sich. Es wird Cyanwasserstoff und gleichzeitig Ka-
yd erzeugt, welches letztere an die angewandte Säure tritt. Das
nte Eisencyanür bleibt in Verbindung mit dem unzersetzt gebliebe-
ntheil des Cyankaliums als ein unlösliches weisses Pulver zurück
. 390), das an der Luft allmälig sich blau färbt, indem unter Auf-
von Sauerstoff eisenoxydhaltiges Berlinerblau entsteht und Blutlau-
regenerirt wird. — Concentrirte Schwefelsäure in Uebermaass mit
ertem Blutlaugensalz (9 : 1) erhitzt, ruft die Entstehung von Koh-
dgas hervor (1 Unze Salz gegen 500 C.-Z. Gas), welches durch
chleiten durch Kalilösung von geringen Mengen es begleitenden
säure- und Schwefeligsäuregases befreit werden kann. Weniger
trirte Schwefelsäure veranlasst die Bildung von Ameisensäure (vgl.
und 393). — Durch Sauerstoff (Bleihyperoxyd und Kali), Chlor,
Iod (unvollständig) wird das Kalium-Eisencyanür in Kalium-Eisen-
, durch Salpetersäure in Nitro-Kalium-Eisencyanid übergeführt. —
lihydrat gemengt und in einem Probircylinder geschmolzen entwickelt
utlaugensalz eine reichliche Menge Ammoniak. Mit Salmiak ge-
zen liefert es als Rückstand Chlorkalium und Eisenoxychlorid.

Auflösung des Kalium-Eisencyanürs wird durch Gallustinctur, Schwefel- Blutlaugensalz als Reagens.
stoff, Schwefelammonium nicht verändert und das Eisen darin durch diese
ien nicht angezeigt. Dagegen ruft das Kalium-Eisencyanür in den Auflö-
der Salze der meisten Schwermetalle Niederschläge hervor, welche als

Doppel-Cyanüre sich verhalten, in denen das Kalium des Blutlaugensalzes durc das betreffende Schwermetall ganz oder theilweis ersetzt ist, und welche je nac der Art des Metalls verschiedenartig gefärbt sind. Hierauf beruht die Anwendun des Blutlaugensalzes als Reagens, besonders für Eisen- und Kupfersalze. Durc Essigsäure angesäuerte Eiweisslösung wird ebenfalls durch Blutlaugensalz gefäll und der wohlausgesüsste Niederschlag ist kaliumfrei. — Wird in eine concentrir wässerige Lösung von Blutlaugensalz Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleite so fällt fast alles Kalium-Eisencyanür heraus, während die etwa darin vorhand nen fremden Salze in der Flüssigkeit zurückbleiben. Es könnte daher dies Verhalten zur Darstellung von reinem Blutlaugensalz aus käuflichem rohen Salz welches zuweilen bis 14 % schwefelsaures Kali enthalten soll, benutzt werden.

Erkennung und Prüfung des Blutlaugensalzes.

Man erkennt das Blutlaugensalz als solches am äussern Ansehen, ferner a dem weissen krystallinischen Niederschlag, welcher beim Vermischen einer co centrirten wässerigen Lösung mit einer ebenfalls gesättigten wässerigen Lösun von saurem weinsauren Natron entsteht, endlich an dem Verhalten gegen Eise oxyd- oder Eisenchloridlösung, welche, in der geringsten Menge zu etwas v einer stark verdünnten Lösung des ersteren zugesetzt, darin sogleich einen ti blauen Niederschlag hervorruft. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständig Löslichkeit in Wasser und dem nicht Getrübtwerden der stark verdünnten Lösun beim Zusatz von aufgelöstem Chlorbaryum — das Gegentheil würde auf eing mengtes schwefelsaures Kali hinweisen. Um das Vorhandensein von Chloralka metallen zu erkennen, vermengt man etwa 10 Grane von dem entwässerten Sal mit dem dreifachen Gewichte fein zerriebenen geschmolzenen chlorfreien salpete sauren Ammoniumoxyds, trägt das Gemenge in kleinen Portionen in ein bis na zum Glühen erhitztes Schälchen von Eisenblech ein, lässt dann erkalten, nim den Rückstand mit destillirtem Wasser auf, filtrirt, übersättigt das Filtrat m reiner Salpetersäure und prüft nun mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd.

Wasserstoff-Eisencyanür.

Das Kalium im Kalium-Eisencyanür kann durch Wasserstoff ersetzt werde so z. B. wenn man eine kalt gesättigte wässerige Lösung desselben mit dem gle chen Volum concentrirtester Salzsäure langsam vermischt, so dass keine Erwä mung stattfindet. Es entsteht Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und ein re weisser Niederschlag von Wasserstoff-Eisencyanür, welches in der übe schüssige Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit kaum löslich ist, nämlich:

$$2KCy, FeCy\,3HO + x(HCl + Aq.) = 2KCl + 2HCy, FeCy.$$

Man kann den Niederschlag in einen Verdrängungstrichter bringen, abtropf lassen, durch Uebergiessen mit Salzsäuse die chlorkaliumhaltige Flüssigkeit ve drängen, dann in Weingeist lösen und durch Aether, worin das Wassersto Eisencyanür unlöslich ist, daraus wieder niederschlagen. Es kann auch dur Verdunsten der weingeistigen Lösung oder durch Vermischen derselben mit Aeth krystallinisch erhalten werden; es giebt mit luftfreiem Wasser eine farb- und g ruchlose Auflösung von reinem, angenehm saurem, etwas zusammenziehende Geschmack, ist nicht giftig, löst kohlensaure Salze unter Aufbrausen und verhä sich in Allem wie eine ziemlich starke, den Sauerstoffsäuren ähnliche Säu Dieses merkwürdige Verhalten hat zu verschiedenen Ansichten über die chemisc Constitution dieses Körpers Veranlassung gegeben. Porret, der Entdecker de selben, betrachtet ihn als eine Säure eigener Art, zu deren Bestandtheilen Eise gehöre, und welche demzufolge Eisenblausäure genannt wurde. Liebig b trachtet ihn nach Gay-Lussac's Vorgang als eine den sogenannten Wassersto säuren analoge Säure, deren säurendes Princip von einem aus Eisen und Cy zusammengesetzten Radical ausgemacht werde, welches er Ferro-Cyan nen und durch das Symbol $Cfy = Cy^3Fe$ darstellt. Die Eisenblausäure wäre de nach Ferrocyanwasserstoff $= H^2Cfy$, das Blutlaugensalz Ferrocyank lium oder Kaliumferrocyanür $= K^2Cfy$. Die Ansicht, nach welcher die Rede stehenden Verbindungen als Doppel-Cyanverbindungen, analog den Saue stoffsäurehydraten und Sauerstoffsalzen, den Doppel-Fluorverbindungen u. a., b trachtet werden, ist die von Berzelius in seinem Lehrbuche angenommene.

20. Kalium-Eisencyanid.

$3KCy, Fe^2Cy^3 = 329{,}36.$

(Ferro-Kalium cyanatum rubrum. Cyanetum ferrico-kalicum.)

§ 220. Im Kalium-Eisencyanür (gelbes Blutlaugensalz) ist das Eisen der geringsten Menge Cyan, die es aufzunehmen vermag, verbunden, h. es ist darin, wie auch der Name ausdrückt, als Eisencyanür ent-ten. Auf verschiedene Weise kann aber dem Cyankalium im Kalium-encyanür $^1/_4$ des darin enthaltenen Kaliums entzogen werden, dessen an, dabei auf das Eisencyanür übergehend, es in Eisencyanid verwan-t, welches mit dem unzersetzt zurückgebliebenen Cyankalium in Ver-dung bleibt und so das obige Salz, das auch unter dem Namen melin's rothes Blutlaugensalz oder auch rothes Blutlaugen-lz schlechthin bekannt ist, erzeugt. Als Kalium entziehendes Agens ird gewöhnlich Chlor angewandt, nämlich

Rothes Blutlaugensalz.

$$2(2KCy, FeCy, 3HO) + Cl + Aq = 3KCy, Fe^2Cy^3 + KCl + Aq.$$

as Krystallwasser des gelben Blutlaugensalzes wird frei und mengt sich em Auflösungswasser bei. — Zur Ausführung dieser Operation verfährt an folgendermaassen:

Dessen Bereitung.

Eine beliebige Menge gelbes Blutlaugensalz wird in dem 10fachen Gewichte Wasser gelöst, die Lösung in ein mehr hohes als weites Gefäss gegossen und das mittelst rothem chromsauren Kali und roher concentrirter Salzsäure entwickelte Chlorgas (vgl. S. 119) langsam und unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe eingeleitet, bis ein mittelst des Glasstabes herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen verdünnter chlorürfreier Eisenchlorid-lösung keine blaue Reaction veranlasst. Wie aus der obigen Gleichung ersicht-lich ist, bedürfen zweimal 211,4 Gewichtstheile krystallisirtes Kalium-Eisencyanür zu solchem Erfolge 35,5 Gewichtstheile Chlor, und diese werden mittelst 50 Ge-wichtstheile rothen chromsauren Kali's und 270 Gewichtstheile Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht geliefert. Weil man es aber nicht umgehen kann, dass ein Theil des Chlors unabsorbirt entweiche, so wird es immer nothwendig sein, die beiden letzteren Materialien in etwas grösserem Verhältniss anzuwenden, wiewohl man anderseits nicht minder auch darauf Acht zu gehen hat, nicht länger Chlor-gas einzuleiten, als zu der bezweckten Umwandlung nothwendig, gegenfalls das überschüssige Chlor eine weitergehende Zersetzung veranlasst. Aus diesem Grunde darf auch das Einströmen des Chlorgases nur langsam stattfinden, ausser-dem muss auch fortdauernd gerührt und gegen das Ende häufig geprüft werden. Die dunkelbraungelbe Flüssigkeit wird nun in eine Porcellanschaale gegossen, rasch so weit concentrirt, bis das Ganze dem dreifachen Gewichte des angewand-en gelben Blutlaugensalzes entspricht, darauf mit etwas verdünnter Kalilauge ehutsam, um einen Ueberschuss zu vermeiden, versetzt, erkalten gelassen und trirt. Das Filtrat wird dann weiter im Wasserbade bis zur Bildung von Kry-llen abgedampft und darauf im Wasserbade selbst langsam erkalten gelassen. Krystalle werden in einem Trichter gesammelt und gut abtropfen gelassen. lte eine abgenommene und in Wasser gelöste kleine Probe derselben beim mmenbringen mit verdünnter Eisenchloridlösung eine blaue Reaction veran-n, so müssen dieselben durch abermaliges Auflösen in Wasser und Umkrystal-n gereinigt werden.

Das Kalium-Eisencyanid bildet wasserleere, starkglänzende, gelbrothe men oder tiefrothe Tafeln (2- und 2-gliederig), ist in Wasser sehr ch, wenig in Weingeist. Die concentrirte Lösung hat eine tiefbraun-e, die verdünnte eine mehr citrongelbe Farbe, schmeckt schwach mmenziehend und salzig, wirkt nicht giftig; Schwefelwasserstoffgas t darin die Bildung von Kalium-Eisencyanür und Wasserstoff-Eisencyanür vor unter Abscheidung von Schwefel. Sie ruft in den Lösungen der

Dessen Eigenschaften.

Salze der meisten Schwermetalle Niederschläge hervor, welche Verbindungen sind, in denen das Kalium des Kalium-Eisencyanids durch das betreffende Metall mehr oder weniger vollständig ersetzt ist. Ganz besonders wird aber dieselbe als Reagens für Eisenoxydulsalze und diesen entsprechende lösliche Eisenverbindungen benutzt. Es bringt nämlich eine Auflösung von rothem Blutlaugensalz in Lösungen von Eisenoxydul, Eisenchlorür und dgl., auch wenn nur die kleinste Spur davon vorhanden ist, eine blaue Färbung und mit der Zeit einen blauen Niederschlag hervor, welcher dem gewöhnlichen Berlinerblau ähnlich Eisencyanür-Cyanid ist, aber von verschiedener quantitativer Zusammensetzung, nämlich:

Turnbull's Blau.

$$3KCy, Fe^2Cy^3 + 3FeCl = 3KCl + (3FeCy, Fe^2Cy^3).$$

Diese Verbindung ist unter dem Namen Turnbull's Blau bekannt. In Lösungen von Eisenoxyd und Eisenchlorid, welche frei sind von jeder Spur Eisenoxydul oder Eisenchlorür, findet keine solche Reaction statt, sondern die Mischung wird nur etwas dunkler gefärbt. — Das Kalium-Eisencyanid wirkt in Verbindung mit kaustischem Kali als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und wird dabei selbst in Kalium-Eisencyanür übergeführt, so scheidet es z. B. aus einer alkalischen Bleioxydlösung Bleihyperoxyd ab, nämlich:

$$3KCy, Fe^2Cy^3 + KO + PbO = 2(2KCy, FeCy) + PbO^2.$$

Wasserstoff-Eisencyanid.

Auch im rothen Blutlaugensalz kann das Kalium durch Wasserstoff ersetzt und hierdurch eine dem Wasserstoff-Eisencyanür analoge Verbindung, das Wasserstoff-Eisencyanid $= 3HCy, Fe^2Cy^3$, erhalten werden. Sie ist in rothgelben Krystallen krystallisirbar, daher der Name rothe Eisenblausäure, in Wasser und Weingeist löslich; die wässerige Lösung schmeckt säuerlich-herb, röthet Lackmus, zersetzt kohlensaure und andere Salze. Die S. 446 erwähnte Ansicht von der chemischen Constitution der farblosen Eisenblausäure auch auf diesen Körper übertragend, betrachtet Liebig denselben ebenfalls als eine besondere Säure, deren gesäuerte Grundlage Wasserstoff, das säuernde Princip aber ein aus multiplen Aequivalenten von Cyan und Eisen bestehendes Radical ist, welches er Ferridcyan nennt und durch $Cyf = Cy^6Fe^2$ bezeichnet. Die rothe Eisenblausäure wäre demnach Ferridcyan-Wasserstoff $= H^3Cyf$ oder $H^3(Cy^6Fe^2)$, das rothe Blutlaugensalz Ferridcyankalium oder Kalium-Ferridcyanid $= K^3Cyf$ oder $K^3(Cy^6Fe^2)$.

Nitro-Kalium-Eisencyanid.

§ 221. Nitro-Kalium-Eisencyanid. Wird in eine Lösung von Kalium-Eisencyanür das Gas, welches bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Stärkemehl (vgl. S. 336) sich entwickelt und im Wesentlichen aus salpetersaurer salpeteriger Säure (Untersalpetersäure) besteht, eingeleitet, so geht zwischen den aufeinanderwirkenden Stoffen eine eigenthümliche Reaction vor sich. Das Cyankalium wird zum Theil zersetzt, es entsteht salpetersaures und salpeterigsaures Kaliumoxyd, während das Cyan das Eisencyanür in Eisencyanid überführt, zum Theil aber auch gasförmig entweicht, nämlich:

$$2(2KCy, FeCy) + 3NO^4 = KONO^5 + KONO^3 + \left.\begin{matrix}2KCy\\NO^2\end{matrix}\right\} Fe^2Cy^3 + Cy.$$

Das erzeugte Eisencyanid geht also mit dem unzersetzt gebliebenen Cyankalium und dem aus der Zersetzung der salpeterigen Säure hervorgegangenen Stickoxyd eine eigenthümliche Verbindung ein, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $2K, 2Fe, 5Cy, NO^2$ entspricht, d. h. es ist Kalium-Eisencyanid, worin ¹/₃ des Cyankaliums durch Stickoxyd ersetzt ist, nämlich $\left.\begin{matrix}2KCy\\NO^2\end{matrix}\right\} Fe^2Cy^3$, also Nitro-Kalium-Eisencyanid. Nebenbei entstehen in Folge secundärer Reactionen noch

anderweitige Nebenproducte, auch enthält die Flüssigkeit freie Salpetersäure. Um den entstandenen neuen Körper zu isoliren, wird die Mischung, sobald die Einwirkung so weit gediehen ist, dass Eisenvitriollösung darin keinen blauen, sondern einen dunkelgrünen Niederschlag hervorbringt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, wobei ein brauner Niederschlag entsteht, und filtrirt. Das rubinrothe Filtrat wird durch Verdunstung concentrirt und durch Erkalten krystallisiren gelassen. Die erste Krystallisation besteht fast nur aus salpetersaurem Kali, die zweite ist ein Gemenge aus diesem und aus dunkelrothen schiefen Säulen von Nitro-Kalium-Eisencyanid. Dieser letztere Körper ist übrigens wegen seiner grossen Löslichkeit sehr schwierig rein und schön krystallisirt zu erhalten. Minder löslich und leichter krystallisirbar ist die Natriumverbindung, welche leicht erhalten wird, wenn im Obigen zur Neutralisation der salpetersäurehaltigen Mischung, anstatt kohlensauren Kali's, kohlensaures Natron genommen wird. — Das Nitro-Natrium-Eisencyanid bildet rubinrothe zum rhombischen Systeme gehörige Krystalle, welche 4 Aeq. Krystallwasser enthalten, deren Zusammensetzung demnach der Formel $\left.\begin{matrix}2NaCy\\NO^2\end{matrix}\right\} Fe^2Cy^3 + 4HO$ entspricht. Es ist ein treffliches Reagens für Schwefelalkalimetalle, deren Lösung in Wasser auch bei grösster Verdünnung dadurch prachtvoll violettblau gefärbt wird. Nitro-Natrium-Eisencyanid.

Das Alkalimetall in den Nitro-Eisencyanidverbindungen, von Playfair, dem Entdecker derselben, Nitroprusside genannt, kann durch Wasserstoff ersetzt werden, so z. B., wenn der Niederschlag, welchen man beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Nitro-Natrium-Eisencyanid erhält, vorsichtig durch eine äquivalente Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Man erhält eine dunkelrothe, stark saure Flüssigkeit, welche, unter der Luftpumpe verdunstet, leicht zerfliessliche, dunkelrothe, schiefe Prismen liefert. Diese sind Nitro-Wasserstoff-Eisencyanid (Nitroprussidwasserstoffsäure) = $\left.\begin{matrix}2HCy\\NO^2\end{matrix}\right\} Fe^2Cy^3 + 2HO$. Es ist sehr leicht zersetzbar. — Durch Glühen mit Salmiak werden die Nitroprussidalkalimetallverbindungen leicht und vollständig zersetzt unter Zurücklassung von Chloralkalimetall und basischem Chloreisen. Nitro-Wasserstoff-Eisencyanid.

---

§ 222. Liebig's Cyankalium. Wird vollkommen entwässertes Kalium-Eisencyanür, durch gelindes Erwärmen des feingepulverten Salzes in einer flachen eisernen Schaale, bis es den achten Theil an Gewicht verloren, gewonnen, in einem eisernen Tiegel bei Rothglühhitze geschmolzen, so wird das Eisencyanür in Stickstoff, welcher gasförmig entweicht, und Kohlenstoffeisen, welches in dem unzersetzt bleibenden feuerig-flüssigen Cyankalium sich zu Boden setzt, zerlegt. Wird das entwässerte Blutlaugensalz zuvor mit $^3/_8$ trockenem kohlensauren Kali gemengt und dann geschmolzen, so findet zwischen dem Kali des kohlensauren Kali's und dem Eisencyanür eine Wechselwirkung statt; das Eisen wird reducirt und das Kali in Cyankalium und cyansaures Kali verwandelt, nämlich: Liebig's Cyankalium enthält cyansaures Kali.

$$2(2KCy, FeCy) + 2KOCO^2 = (5KCy + KOCyO) + 2Fe + 2CO^2.$$

Die Kohlensäure entweicht theils unzersetzt, theils wird sie unter Bildung noch eines Theils cyansauren Kali's zu Kohlenoxyd reducirt. Das Endresultat des Processes ist also ein geschmolzenes Gemenge aus Cyankalium und cyansaurem Kali und metallisches Eisen, das in feinzertheiltem Zustande in der feuerig-flüssigen Masse schwimmt und, wenn die Gasentwickelung (Kohlensäure und Kohlenoxydgas) aufgehört, in Folge seiner Schwere zu Boden fällt. Die von dem abgelagerten Eisen in ein Gefäss aus polirtem Eisen abgegossene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen weissen Masse, welche eben das ist, was gewöhnlich Liebig's Cyankalium genannt und anstatt des reinen Cyankaliums in der Technik benutzt wird (vgl. S. 444). Nicht selten ist aber der Gehalt dieses Cyankaliums an cyansaurem Kali*) übermässig gross, der Gehalt an Cyan-

* Das feuerig-flüssige Cyankalium absorbirt nämlich mit grosser Begierde Sauerstoff aus der umgebenden Luft. Je länger es daher in solchem feuerig-flüssigen Zustande sich befindet, desto grösser ist der Gehalt an cyansaurem Kali. Nimmt man, nach R. Wagner's

kalium und dem gemäss dessen technische Wirksamkei
gering. Um dieses zu ermitteln, befolgt man am Zw
v. Liebig zur quantitativen Prüfung der verdünnten Bla
fahren (vgl. S. 391). Man löst 10 Grane von dem Präpa
auf und setzt von der titrirten Silberlösung (6,3 Silbersal
bis eine dauernde Trübung eintritt. 100 Grane von der S
4,82 Gr. Cyankalium.

---

§ 223. Schwefelcyan = CyS^2 oder Rhodan = C
wohl auf trockenem als auf nassem Wege mit Schwefel o
len in Wechselwirkung gesetzt, nimmt Schwefel auf und
Verbindung von Kalium mit einem neuen, aus den El
Schwefel bestehenden Radical, welches daher auch S
Rhodan. wurde, später aber von Berzelius: Rhodan genannt
roth, weil es mit Eisen eine tiefrothe Verbindung giebt.
mensetzung dieses Radicals entspricht den durch die obig
ten Verhältnissen. Sein Aequivalent ist demnach = 5
Zustande ist das Rhodan bis dahin noch nicht bekannt, e
theil des gelben Senfs und des ätherischen Senföls (vgl.
schem Interesse.

Gewinnung von Rhodankalium. Das Rhodankalium wird als Reagens für gewisse in
verbindungen benutzt. Man bereitet es, nach v. Liebi
folgendermaassen: 53 Th. krystallisirtes gelbes Blutlauge
vert, darauf in einer tarirten eisernen Schaale über gel
dauerndem Umrühren so lange erhitzt, bis alles Krystallw
entwichen ist, darauf 17 Th. staubig trockenes kohlens
gepulverter Schwefel zugemischt und die Mischung in
bis zum völligen Fliessen erhitzt und dabei erhalten, bis
Probe in Wasser gelöst und zu etwas von einer verdün
zugesetzt, diese nicht grün, sondern blutroth färbt. Di
wird dann ausgegossen, nach dem Erkalten fein gepulvert
geist ausgekocht, um das erzeugte Rhodankalium, welch
löslich ist, von den in letzterm unlöslichen Beimengungen
zu trennen. Die weingeistige Abkochung wird siedendh
lassen, mit der von dem herauskrystallisirten Salz abge
Auskochen des Rückstandes wiederholt und damit unter
verdunsteten Weingeistes fortgefahren, so lange als die F
noch Krystalle absetzt. Zuletzt wird die Mutterlauge
einem gläsernen Destillirapparate (Fig. 48, S. 66) concen
tenlassen abermals eine neue Portion Krystalle gewonn
abtropfen gelassen und zwischen weissem Fliesspapier
vollends ausgetrocknet.

Dessen Eigenschaften. Das Rhodankalium krystallisirt in wasserleeren, farbl
Prismen oder Nadeln, deren Zusammensetzung durch
KC^2NS^2 ausgedrückt wird, also cyansaures Kali, dessen S
substituirt ist. Doch kann es verschiedener Verhältnisse
Schwefelsalz = KS, C^2NS betrachtet werden; es ist vielm
dung aus Kalium und einem dreifach zusammengesetzten
rationelle Formel folglich = KRn. Es ist unter sehr
gleichen Theilen Rhodankalium und Wasser um 39° C.)
löslich, zerfliesst sogar in feuchter Luft. Die Lösung sc
dem Salpeter ähnlich, färbt durch Alkalien fällbare Eis
durch Bildung von Eisenrhodanid; die Färbung wird d

Angabe, anstatt kohlensaurem Kali auf 8 Th. entwässerten Blutla
tes kohlensauses Natron, so geht die Schmelzung viel leichter vo
dünnflüssiger, das reducirte Eisen setzt sich besser ab, die O
kürzere Zeitdauer, und die Menge des sich bildenden cyansauren S
Die Schmelzung kann in einem Chamott-Tiegel ausgeführt werde
ausgestrichen ist.

von Salzsäure nicht aufgehoben (Unterschied von essigsaurer und ameisensaurer Eisenoxydlösung). Eisenoxydullösung zeigt keine Reaction. — Wird zu einer wässerigen Lösung von Rhodankalium aufgelöstes chromsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure zugefügt, so nimmt die Mischung nach einiger Zeit eine bläulich-violette Färbung an, in Folge stattgefundener Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd (Unterschied von der Meconsäure, welche Eisenoxydlösung ebenfalls tiefroth färbt, auf Chromsäure aber keine reducirende Wirkung ausübt). — Beim Erhitzen eines Gemenges aus Rhodankalium und Salmiak wird der Kaliumgehalt des ersteren sehr leicht und vollständig in Chlorkalium übergeführt, und gleichzeitig entsteht, wenn die Temperatur nicht zu hoch war, eine in Wasser unlösliche, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ($C^{12}H^{9}N^{11}$) bestehende Substanz, welche **Melam** genannt worden. Der Schwefel entweicht in der Form von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff. Das Melam giebt unter Einwirkung von verdünnter Kalilauge zur Entstehung von drei Stickstoffbasen Veranlassung, welche die Namen **Melamin**, **Ammelin** und **Ammelid** erhalten haben. – Rhodankalium mit Kalihydrat geschmolzen giebt Ammoniak und Schwefelkalium.

Wird Rhodankalium in einem passenden Destillirapparate mit einer conc. Lösung von Phosphorsäure behandelt, so findet unter Mitwirkung des Wassers eine Zersetzung statt: es entsteht phosphorsaures Kali, während das Rhodan im Momente des Freiwerdens mit dem Wasserstoff des zersetzten Wassers zu **Rhodanwasserstoff**, HRn, sich vereinigt, welcher in Verbindung mit Wasser in die Vorlage in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit von stark saurem Geschmack und stechend saurem Geruche überdestillirt. Man nannte diese Säure ehemals **Schwefelblausäure** und auch durch Zusammenziehung der aus dem Griechischen entlehnten Benennungen ihrer Elementarbestandtheile **Anthrazothionsäure**. Sie findet sich im gelben Senfe fertig gebildet vor, jedoch nicht frei, sondern in Verbindung mit Sinapin, welche Verbindung gewöhnlich Sulfosinapisin genannt wird (vgl. S. 219). — Lässt man Rhodankalium in verschlossenem Gefässe auf Allyliodür ($C^{6}H^{5}$,I) einwirken, so geht ersteres in Iodkalium, letzteres in Allylrhodanür über, welches mit ätherischem Senföl identisch ist (vgl. S. 218). Rhodanwasserstoff

16. Natrium.

Na = 23,2.

§ 224. Das **Natrium** oder **Sodium** ist die metallische Grundlage des Natrons (bei den Engländern *Soda*, bei den Franzosen *Soude* genannt) oder Natriumoxyds, daher die obigen Namen. Es wurde zuerst von H. **Davy** gleichzeitig mit dem Kalium und auf demselben Wege isolirt dargestellt. Es findet sich im Mineralreiche häufig vor, so besonders als Oxyd mit Sauerstoffsäuren (Kieselsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure), als Fluorid (NaF) mit Fluoralumium verbunden, in grösster Menge aber in Verbindung mit Chlor als Chlornatrium oder Kochsalz, theils Gebirge bildend (Steinsalz), theils im Quellwasser (Soolsalz), theils im Meerwasser (Seesalz) gelöst. Das Chlornatrium wird zunächst in Cylindern aus Gusseisen oder auch auf dem Flammenheerde mittelst Schwefelsäurehydrat in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natriumoxyd verwandelt und letzteres darauf durch Behandlung mit Kohle und kohlensaurem Kalk im Flammenofen in kohlensaures Natriumoxyd übergeführt, wobei der Kalk zu Schwefelcalcium (CaS) wird und gleichzeitig auch Kohlensäure und Kohlenoxyd gasförmig entweichen. Die Bildung von Calciumoxysulfuret findet, früheren Annahmen entgegen, nicht statt (**Scheurer-Kästner**). Vorkommen des Natriums.

Das kohlensaure Natron wird durch Auslaugen der gepulverten Masse mit Wasser von dem unlöslichen Schwefelcalcium getrennt, die

Lauge durch Einkochen concentrirt, dann entweder durch Erkaltenlassen zum Krystallisiren gebracht, oder es wird das während des Einkochens sich abscheidende Salz ($NaO\,CO^2HO$), in dem Maasse als es sich abscheidet, herausgekrückt und endlich im Flammenofen vollends ausgetrocknet. Die Krystalle ($CaO\,CO^2\,10HO$) führen im Handel den Namen krystallisirte, das letztere calcinirte Soda. Die erstere enthält weit weniger fremde salzige Gemengtheile als die letztere, dagegen aber mehr als 63 % Wasser, wodurch die Verpackungs- und Transportkosten bedeutend vermehrt werden. — Behufs der Gewinnung von Natrium wird das rein kohlensaure Natron durch Erhitzen entwässert, darauf mit Kohlenpulver innig gemengt in einem eisernen Destillationsapparate wie bei der Kaliumbereitung behandelt. Durch Anwendung eines kleinen Ueberschusses an Kohle und einen Zusatz von Kreide, um einen nur teigigen Zustand der schmelzenden Masse zu bewirken (717 Gewichtstheile trockenes kohlensaures Natron, 175 Kohle, 108 Kreide), wird der Reductionsprocess ausserordentlich begünstigt und man erhält nach Sainte-Claire Deville von obigen Mengen 300 Natrium bei Temperaturen, die kaum so hoch liegen als diejenigen, bei denen das Zink aus seinen Erzen reducirt und destillirt wird, und wobei kein Kohlenoxyd-Natrium entsteht.

Gewinnung und Eigenschaften des Natriums.

Das Natrium ist geschmeidiger und weisser als Kalium, spec. Gew. = 0,972, Schmelzpunkt sehr nahe bei + 96° C., verdampft in Rothglühhitze, zersetzt kaltes Wasser ohne Feuererscheinung; diese tritt aber ein, wenn das Wasser vorher etwas erwärmt worden, und zwar ist die Flamme des verbrennenden Wasserstoffgases gelb, während sie beim Kalium violett erscheint. In dem Wasser ist nun Natriumoxydhydrat enthalten. Beim Verbrennen in einem Uebermaasse von trockenem Sauerstoffgase entsteht Natriumhyperoxyd = NaO^2.

Verhalten und Erkennung der Natronsalze.

§ 225. Das Natriumoxyd (NaO), auch Natron genannt, ist eine fast eben so starke Base als das Kali und bildet die Grundlage der Natriumsauerstoffsalze, welchen die Natriumhaloidsalze (Chlornatrium, Bromnatrium u. s. w.) entsprechen. Die Natriumsalze sind bei farbloser Säure farblos, feuerbeständig, wenn die Säure nicht leicht zersetzbar ist. Sie haben viel mehr Neigung grosse Mengen Krystallwasser aufzunehmen und verwitternde Salze zu bilden, als die entsprechenden Kalisalze. Sie sind fast alle in Wasser reichlich löslich. Die Lösung wird weder durch Aetznatron, noch durch kohlensaures Natron (Unterschied von den übrigen fixen Basen, Kali und dessen Analoga ausgenommen), noch endlich nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure durch Platinchlorid (Unterschied von den Salzen der übrigen Alkalimetalle, besonders Kalium- und Ammoniumsalzen) gefällt, weil das dem wenig löslichen Kalium-Platinchlorid entsprechende Natrium-Platinchlorid sehr löslich ist, und natürlicherweise auch nicht durch eine Lösung von saurem weinsauren Natron (Unterschied von den Kaliumsalzen). Die nicht allzu verdünnte Lösung wird allein gefällt durch aufgelöstes metantimonsaures Kali und Kieselfluorwasserstoffsäure, und es zeigt sich der letztere Niederschlag (Kiesel-Fluornatrium), unter dem Mikroskop betrachtet, als aus sechsseitigen Krystallen bestehend, während der unter ähnlichen Verhältnissen entstehende Kaliumniederschlag amorph erscheint. — Auf Platindraht in der Löthrohrflamme erhitzt, färben die Natriumsalze diese gelb, auch hebt viel Kaliumsalz diese Färbung nicht auf. — Das Spectrum der Flamme, in welche man etwas Natriumsalz gebracht hat, zeigt eine helle gelbe Linie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie *D* des Sonnenspectrums zusammenfällt (vgl. § 243, Anm.).

Quantitative Bestimmung des Natrons.

Die quantitative Bestimmung des Natrons (NaO = 31,2) geschieht gewöhnlich in der Form von schwefelsaurem Salz ($NaO\,SO^3$ = 71,2), folglich: $\frac{71,2}{31,2} = 2,282$

als Divisor jedweder Quantität gewonnenen schwefelsauren Natrons, um die entsprechende Menge Natron kennen zu lernen.

Pharmaceutisch angewandte Natriumverbindungen sind folgende:

1. Natriumoxydhydrat.

$NaOHO = 40{,}2$.

(Natronhydrat, Aetznatron. *Hydras natricus, Natrum hydricum s. causticum.*)

§ 226. Das **Aetznatron** wird aus dem kohlensauren Natron in ähnlicher Weise wie Aetzkali aus dem kohlensauren Kali bereitet, indem man für 1 Theil des letzteren Salzes 2 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron anwendet. Der Vorgang ist genau derselbe. Die bis zu einem specif. Gew. = 1,334 bei + 15° C. eingekochte Lauge enthält noch 24 % Natron oder 31 % Natronhydrat aufgelöst und führt den Namen *Natrum hydricum solutum (Liquor Natri caustici s. hydrici).* In dieser Form allein ist das Aetznatron, dessen chemisches Verhalten im Allgemeinen dem des Aetzkali's gleicht, officinell. Aetznatron

Diese Aetznatronlauge ist eine klare farblose Flüssigkeit, welche von der Aetzkaliflüssigkeit wesentlich darin sich unterscheidet, dass sie in mit der achtfachen Wassermenge bereitete Weinsäurelösung eingetragen, so dass die Säure noch stark vorwaltend bleibt, keinen krystallinischen Niederschlag veranlasst. Durch Einkochen in einer silbernen Schaale kann daraus das feste Aetznatron *(Natrum hydricum s. causticum siccum)* gewonnen werden. Aetznatronlauge.

In der Form von Natron-Kalk, eines innigen Gemenges aus Natronhydrat und Kalk, wird das Natronhydrat als pyrochemisches Reagens zur Erkennung und Bestimmung des Stickstoffs (S. 325), zur Prüfung auf Ammoniak (S. 340) und Quecksilber benutzt. Man stellt das Präparat zu diesen Zwecken folgendermaassen dar: 2 Th. frisch gebrannten Kalks werden in einem eisernen Kessel mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei gelöscht, darauf 3 Th. Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew. zugefügt und das Ganze unter Umrühren zur Trockene verdunstet. Die trockene Masse wird hierauf in einen hessischen Tiegel gefüllt, einige Zeit in schwachem Glühen erhalten, darauf zu ziemlich feinem Pulver zerrieben und in einem wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Natron-Kalk.

2. Einfach-kohlensaures Natron.

$NaOCO^2 = 53{,}2$. $NaOCO^2\,10\,Aq. = 143{,}2$.

(Natrum carbonicum. Carbonas natricus.)

§ 227. Kohlensaures Natron kommt natürlich vor, aber keineswegs in der den Bedürfnissen entsprechenden Menge. Hauptsächlich wird es aus Chlornatrium (Kochsalz) nach vorgängiger Verwandlung desselben in schwefelsaures Natron erzeugt (vgl. S. 451); gegenwärtig wird aber auch eine grosse Menge sehr reines kohlensaures Natron aus Kryolith producirt. Dieses in Grönland massig vorkommende Mineral ist eine Verbindung aus Fluornatrium und Fluoralumium ($= 3NaFl, Al^2Fl^3$). Gemahlen und mit gebranntem Kalk gemengt in einem Flammenofen zweckmässig calcinirt, wird es zersetzt und in Fluorcalcium und thonsaures Natron übergeführt. Beim Auslaugen der calcinirten Masse mit Wasser geht letzteres Kohlensaures Natron.

Lauge durch l'' ...as (als Nebenproduct beim Brennen zum Krystall... Lösung geleitet, wandelt das Natron sich abscheid... gleichzeitiger Ausfällung der Thonerde det, heraus... pulverigen dichten weissen Hydrats, mit Die Kryst... ...ait an Natron, welches ein werthvolles sirte, d... ...a getrennte alkalische Lauge wird hierauf fremde ... und krystallisiren gelassen. — Das kohlen- Wasser, ...ael in Gestalt einer mehr oder weniger rein mehr ... krümeligen Masse (calcinirte Soda) und koh... ...isirte Soda) vor. Die calcinirte Soda wird im ... Sodalauge bis über den Krystallisationspunkt b... zur vollständigen Trockenheit, die krystallisirte l... der bis zum Krystallisationspunkte eingedampf-

Gewinnung und Eigenschaften des Natriums.

... des Handels enthält mehrentheils grössere oder geringere ... Wasser, schwefelsaures Natron und Chlornatrium, wenn ... ...cirt), welche deren Wirksamkeit als alkalische Substanz ...werth mehr oder weniger erniedrigen. Es ist daher auch ...ne, beim Einkauf und bei Verwendungen grösserer Mengen ...ndig, durch eine vorgängige Prüfung den wahren Gehalt an ... Natron festzustellen. Dieses kann ganz in derselben Weise wie ...sche angegeben ausgeführt werden, nur muss dabei nicht ...en werden, dass in Bezug auf säureneutralisirende Wirksam- ...ures Natron gleichwerthig sind 69,2 kohlensauren Kali's, und ...ichtsmenge Soda, welche zur Neutralisation von 216 Gewichts- ... Salpetersäure von 1,18 erforderlich gewesen, ein Gehalt von ...en wasserleeren kohlensauren Natrons entspricht. Benutzt man ... a. a. O. angegebene Lösung von Kleesäure und verwendet zur ... Prüfung ebenfalls 50 Decigrmm. (oder 5 Grmm.) von der frag- ... muss das auf kohlensaures Kali berechnete Resultat nachträglich ...t werden, um die entsprechende Menge kohlensauren Natrons zu ... $\frac{69,2}{1,3} = 53,2$. — Einem Aequivalent kohlensauren Natrons = 53,2 ... Aeq. Natron (Natriumoxyd) = 31,2. 31,2 durch 53,2 getheilt giebt ... daher, um die, den in einer calcinirten Soda gefundenen Procen... ...saurem Natron entsprechende Menge an kohlensäurefreien Natron ...ruen, nur nöthig, die ersteren mit 0,586 zu multipliciren, denn ... 31,175 ... Die entsprechende Menge Natronhydrat (NaOHO = ... sich durch Multiplication mit 0,7556, denn 53,2 × 0,7556 = 40,198.

... krystallisirte Soda des Handels bildet grosse wasserklare Krystallmassen ... rhombische Krystalle, und ist, bis auf eine geringe Menge schwe... Natron und Chlornatrium, welche von eingeschlossener oder aufgetrockneter ... herrühren, rein. Durch Umkrystallisiren können aber auch diese gerin... fremder Einmengungen leicht beseitigt werden, und das Präpara... den Namen gereinigte krystallisirte Soda. Die aus Kryolith ... krystallisirte Soda ist sehr rein, die ersten Anschüsse sind sogar che... ...

Vollkommen chemisch reines wasserleeres einfach-kohlensaures Natron erhält ... am leichtesten durch mässiges Glühen von reinem zweifach-kohlensaurem Natron in einem Silbertiegel.

Das unter gewöhnlichen Verhältnissen aus wässeriger Lösung aus krystallisirte kohlensaure Natron bildet grosse wasserhelle schiefe rhom... Säulen, dem 2- und 1gliederigen Systeme angehörend, und Aggregat... von solchen; enthält auf 1 Aeq. kohlensaures Natron 10 Aeq. (62,85 % Krystallwasser, verwittert in trockener lauwarmer Luft und zerfällt zu

Eigenschaften des krystallisirten kohlensauren Natrons.

einem weissen Pulver, welches ein Gemenge ist von einfach- und fünffach-gewässertem Salz; bei der Temperatur des kochenden Wassers verliert es 9 Aeq. Wasser und behält nur noch 1 Aeq. oder $14\frac{1}{2}$ % zurück. Darüber hinaus erhitzt, wird es wasserleer, nimmt aber in feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder Wasser auf, ohne jedoch zu zerfliessen (Unterschied vom kohlensauren Kali). In der Wärme schmilzt das krystallisirte kohlensaure Natron in seinem Krystallwasser und setzt dabei einfach-gewässertes Salz ab. 100 Th. Wasser lösen vom krystallisirten Salze bei 14° C. 60,4, bei 36° 833, bei 104° (dem Siedpunkte der gesättigten Lösung) 445 Th. auf. Es zeigt sich daher auch hier eine ähnliche Erscheinung wie beim schwefelsauren Natron, welche ebenfalls daher rührt, dass in höherer Temperatur das zehnfach-gewässerte Salz in einfach-gewässertes sich umsetzt, das in heissem Wasser minder löslich ist als in kälterem. In Weingeist ist das kohlensaure Natron unlöslich. Die bei $17\frac{1}{2}$° C. gesättigte wässerige Lösung zeigt ein spec. Gewicht = 1,16 und enthält $40\frac{1}{2}$ % Salz. Die Lösung in 3 Th. Wasser (25 %) hat ein spec. Gew. = 1,10. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt alkalisch, neutralisirt die Säuren und sauren Salze und zerlegt alle Salze mit erdiger und schwermetallischer Basis.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das kohlensaure Natron in den verschiedenen Formen seines Vorkommens als solches leicht an der alkalischen Reaction, dem starken Aufbrausen beim Uebergiessen mit einer Säure und der gelben Farbe, welche es der Löthrohrflamme ertheilt. — Um die Reinheit zu ermitteln, übergiesst man 1 Drachme davon mit der vierfachen Menge reinen Wassers und erwärmt, — die Lösung muss vollständig und ohne Brausen vorsichgehen (Unterschied vom zweifach-kohlensauren Natron); man versetzt die Lösung behutsam mit Salpetersäure bis zur schwachsauren Reaction, theilt dann in zwei Theile und prüft die eine Portion mit Silberlösung, die andere mit Barytlösung — es darf in dem einen und dem anderen Falle keine oder doch nur eine sehr schwache Trübung eintreten. Bei einem vollkommen chemisch reinen Salze tritt gar keine Reaction ein. — Zuweilen ist das kohlensaure Natron durch kleine Mengen von unterschwefeligsaurem Natron verunreinigt, die man leicht findet, wenn man die Auflösung desselben mit verdünnter reiner Salpetersäure übersättigt und dann sogleich etwas aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zufügt — bei Gegenwart auch der kleinsten Menge unterschwefeliger Säure scheidet sich nach längerer Zeit etwas braunschwarzes Schwefelsilber aus.

3. Zweifach-kohlensaures Natron.

$NaO\,HO\,2CO^2 = 84{,}2.$

(*Natrum carbonicum acidulum s. bicarbonicum. Bicarbonas natricus.*)

Zweifach-kohlensaures Natron.

§ 228. Das **zweifach-kohlensaure Natron** wird im Grossen bereitet, indem man natürliches oder künstlich erzeugtes Kohlensäuregas durch gröblich zerkleinertes reines krystallisirtes einfachkohlensaures Natron absorbiren lässt, und kommt im Handel in Form von weissen krystallinischen Krusten oder formlosen krystallinischen Massen vor. Es kann aber auch in regelmässigen geschobenen vierseitigen Tafeln krystallisirt erhalten werden. Das Pulver ist blendend weiss. Es enthält in 100 Th. 37,10 Natron, 52,25 Kohlensäure, 10,65 Wasser, ist geruchlos, schmeckt milde alkalisch, verliert beim Glühen 36,8 % an Gewicht, nämlich alles Wasser und die Hälfte der Kohlensäure. Es bedarf gegen 12—13 Theile kaltes Wasser zur Auflösung; diese reagirt auf Pflanzenfarben nur schwach alkalisch, trübt nicht Bittersalzlösung, wohl aber die Auflösungen

der übrigen erdigen und metallischen Salze. Es erfordert nahe sein gleiches Gewicht (8,4 : 7,5) Weinsäure zur Neutralisation. Die trockene Mischung aus beiden in den eben genannten Verhältnissen giebt das sogenannte alkalische Brausepulver (*Pulvis aërophorus alcalinus*). Gewöhnlich wird jedoch das alkalische Salz in etwas grösseren Verhältnissen (3 : 2) angewandt.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das zweifach-kohlensaure Natron als solches zunächst an der gelben Farbe, welche es der Löthrohrflamme ertheilt, sodann an der erst beim Aufkochen unter starkem Aufbrausen erfolgenden Auflösung in 6 Th. kochenden Wassers und der hierdurch erhaltenen sehr alkalisch reagirenden Flüssigkeit, worin Weinsäure, im Uebermaasse zugesetzt, zwar sehr starkes Aufschäumen, aber keine Fällung veranlasst. Die Reinheit giebt sich kund durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen, durch vollständige Auflöslichkeit in 15 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit, welche, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, weder Fällung noch Trübung erleidet, in verdünnter Quecksilberchloridlösung im Augenblicke des Eintröpfelns eine schwache weisse Trübung, welche erst nach längerer Zeit in das Röthliche übergeht, hervorruft, endlich nach der Uebersättigung mit Salpetersäure weder durch Baryt- noch durch Silberlösung getrübt wird.

Wenn das im Handel vorkommende Salz diesen Forderungen nicht entspricht, so geschieht die Reinigung folgendermaassen: Man zerreibt das Salz zu Pulver, rührt es mit dem gleichen Gewichte destillirten Wassers zum dünnsten Brei an, giesst diesen in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit Baumwolle lose verschlossen ist, lässt gut abtropfen und übergiesst so oft mit neuen Portionen kalten destillirten Wassers, bis die ablaufende Flüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert worden, weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Chlorbaryum getrübt wird.

4. Schwefelsaures Natron.

$NaO SO^3 = 71{,}2$. $NaO SO^3 10HO = 161{,}2$.

(Glaubersalz. *Natrum sulfuricum. Sulfas natricus. Sal mirabile Glauberi.*)

§ 229. Das **schwefelsaure Natron** kommt natürlich vor und wird auch in chemischen Fabriken bei vielen chemischen Operationen, besonders bei der Salzsäure- oder Salpetersäurebereitung, als Nebenproduct gewonnen. Im Handel kommt es nur krystallisirt vor, und zwar in verschiedenem Zustande der Reinheit, je nachdem es ein-, zwei- und dreimal umkrystallisirt worden, daher die Bezeichnungen *Natrum sulfuricum depuratum, bis depuratum* und *ter depuratum s. purissimum.*

Da auch das letztere Product aus chemischen Fabriken viel schöner und billiger bezogen werden kann, als es im Kleinen in pharmaceutischen Laboratorien sich herstellen lässt, so dürfte es für den Apotheker nicht zweckmässig sein, die Reinigung selbst vorzunehmen. Vorkommenden Falls kann sie jedoch folgendermaassen und zwar am besten zur Winterszeit ausgeführt werden.

Reinigung des rohen schwefelsauren Natrons.

Man bringe in einem blanken eisernen Kessel eine beliebige, aber gewogene oder gemessene Menge Wassers zum Sieden, füge dazu dem Gewichte nach ebensoviel von dem zu reinigenden krystallinischen Salze hinzu und darauf soviel kohlensaures Natron, als zur Hervorbringung einer schwachen alkalischen Reaction erforderlich. Die Lösung wird filtrirt und das Filtrat in passenden irdenen Gefässen an einen kalten Ort zum Krystallisiren hingestellt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird bis auf die Hälfte verdunstet und nochmals krystallisiren gelassen. Die gesammten Krystalle werden auf ein ausgespanntes Seihetuch von gebleichter Leinwand gebracht, abtropfen gelassen und an der Luft getrocknet.

Das gewöhnlich mit dem Namen **Glaubersalz** (nach dem in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts lebenden deutschen Chemiker Glauber benannt) bezeichnete schwefelsaure Natron bildet mehr oder weniger grosse, wasserklare, gestreifte, säulenförmige Krystalle (ein- und zweigliederig), welche 10 Aeq. Krystallwasser (56 %) enthalten, in trockner Luft leicht verwittern und endlich zu einem ganz wasserleeren Pulver zerfallen (*Natrum sulfuricum siccum*). 100 Th. Wasser lösen bei 0° 12 Th., bei 18° 48 Th., bei 25° 100 Th., bei 33° endlich 322,6 Th. auf. Wird die letztere Lösung über die angegebene Temperatur hinaus erhitzt, so verwandelt sich das zehnfach-gewässerte Salz in wasserleeres, welches in Wasser weniger löslich ist, daher zum Theil sich abscheidet. Dieselbe Ausscheidung von wasserleerem Salze findet statt, wenn das krystallisirte Salz durch gelindes Erwärmen geschmolzen wird. Unter gewissen Verhältnissen kann auch eine Verbindung mit 8 Aeq. Krystallwasser erhalten werden, welche vierseitige, mit 2 Flächen zugespitzte Säulen bildet. In Weingeist von 0,85 und darunter ist das Glaubersalz unlöslich; Weingeist von 0,872 löst, bei + 12 bis + 15° C. auf 1000 Th., nur 0,7 Th. davon auf, und 1000 Th. Weingeist von 0,905 lösen 3,8 Th. auf. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral und wird durch Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bleisalze gefällt. Eigenschaften des reinen schwefelsauren Natrons.

Das Glaubersalz ist als solches erkenntlich an seiner Löslichkeit in Wasser zu einer Flüssigkeit, welche Reagenspapier nicht verändert, durch Weinsäurelösung und kohlensaures Natron keine Fällung erleidet, durch Chlorbaryumlösung aber selbst bei grösster Verdünnung eine reichliche weisse Trübung erfährt, welche durch Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet. Auch auf trocknem Wege vor dem Löthrohre kann es leicht erkannt werden, wenn man eine kleine Probe auf dem Pratindraht in der innern Flamme erhitzt — es färbt die Flamme gelb und wird zu Schwefelnatrium reducirt (vgl. S. 476). Die Reinheit ergiebt sich hinreichend aus der vollkommenen Auflöslichkeit in reinem Wasser zu einer geruch- und farblosen neutralen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium und kohlensaures Natron keine Färbung oder Trübung erleidet und durch eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entweder gar nicht oder nur sehr unbedeutend getrübt wird. Dessen Erkennung und Prüfung.

Das **Carlsbader Salz** (*Sal Thermarum Carolinarum*) wird in Karlsbad durch Verdunsten des Sprudelwassers durch die Wärme des abfliessenden Wassers selbst gewonnen. Die Verdampfung geschieht in kupfernen Kesseln; zuerst schlagen sich die wenig löslichen, nur durch die freie Kohlensäure aufgelöst erhaltenen Stoffe in Verbindung mit etwas schwefelsaurem Natron als Pfannenstein nieder, und aus der conc. Salzlauge krystallisirt endlich Glaubersalz mit einem sehr geringen Antheil von kohlensaurem Natron und Kochsalz gemengt. Der grössere Theil dieser Salze bleibt in der Mutterlauge und wird mit dieser weggethan. Dasselbe geschieht mit dem Pfannenstein. Es ist daher irrig, wenn zuweilen angegeben wird, dass die Bestandtheile des Sprudelwassers auch Bestandtheile des Salzes sind, denn in solchem Falle könnte dieses mit Wasser nicht eine klare Auflösung geben, wie es wirklich der Fall ist. — Ein grosser Theil des im Handel vorkommenden Salzes wird künstlich bereitet durch Krystallisirenlassen einer filtrirten Auflösung von 8 Th. Glaubersalz, 1 Th. kohlensaurem Natron und ¼ Th. Kochsalz.

Werden 3 Th. wasserleeres schwefelsaures Natron und 2 Th. conc. Schwefelsäure bis zum ruhigen Flusse erhitzt, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu $NaO\,2SO^3$, welches bei stärkerem Erhitzen die Hälfte der Säure als wasserleere Säure abgiebt.

5. Unterschwefeligsaures Natron.

$NaOS^2O^2 5HO = 124$.

(Natrum subsulfurosum s. dithionosum.)

Unterschwefeligsaures Natron.

§ 230. Das **unterschwefeligsaure** oder **dithionigsaure Natron**, welches in neuerer Zeit für gewisse Zweige der Technik und Industrie und ebenso auch für die chemische Analyse wichtig geworden, wird gegenwärtig in chemischen Fabriken im Grossen dargestellt. In pharmaceutischen Laboratorien stellt man es am einfachsten auf die Weise dar, dass man sich zunächst eine wässerige Lösung von schwefeligsaurem Natron bereitet (durch Einleiten von Schwefeligsäuregas in eine Auflösung von kohlensaurem Natron bis zum Vorwalten der schwefeligen Säure und darauf Zusetzen von aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction), diese dann mit $^1/_9$ soviel Schwefel, als krystallisirtes kohlensaures Natron im Ganzen aufgewandt worden, aufkocht, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation bringt.

Eigenschaften.

Es bildet farblose durchsichtige Krystalle (2- und 1gliedrig), ist in Wasser sehr löslich, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung reagirt nur sehr schwach alkalisch, erleidet beim Aufbewahren keine Veränderung und lässt eine verdünnte Chlorbaryumlösung ungetrübt; Chlorwasserstoffsäure zugesetzt bewirkt nach kurzer Weile die Entwickelung von schwefeliger Säure, welche durch den Geruch erkannt werden kann, und Abscheidung von Schwefel, welcher anfangs milchweiss erscheint, dann aber eine gelbe Farbe annimmt. In der Wärme tritt die Reaction viel schneller ein.

Verhalten gegen Metalllösungen.

Wird die wässerige Lösung des unterschwefeligsauren Natrons anstatt mit Chlorwasserstoffsäure mit einer Chlormetalllösung versetzt, deren Metall durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall fällbar ist (z. B. Arsen, Antimon, Cadmium, Wismuth, Kupfer), und dann erwärmt, so wird Schwefelmetall abgeschieden, und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt zunächst einen weissen Niederschlag (unterschwefeligsaures Silberoxyd), welcher sehr bald zunächst gelb, dann schwarz (Schwefelsilber) wird, und die Flüssigkeit reagirt nun stark sauer. Wird aber die Silberlösung nur in geringer Menge zu der Lösung des unterschwefeligsauren Salzes zugefügt, so wird der anfangs entstehende weisse Niederschlag beim Umschütteln rasch gelöst und die Mischung bleibt klar, auch bewirkt der nachherige Zusatz eines Chloralkalimetalls darin keine Fällung von Chlorsilber. In der That ist auch Chlorsilber in einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron in reichlicher Menge löslich. Es entsteht nämlich hierbei Chloralkalimetall und ein lösliches Doppelsalz aus unterschwefeligsaurem Natron und unterschwefeligsaurem Silberoxyd, welches durch seinen ausnehmend süssen Geschmack ausgezeichnet ist. Aehnlich verhält sich Iodsilber. Wird aber zu solcher silberhaltigen Lösung eine Säure zugesetzt, so entsteht alsbald ein weisser Niederschlag, welcher nach kurzer Weile, sehr schnell beim Erwärmen, schwarz wird (Schwefelsilber). Eine Auflösung von Eisenchlorid oder Eisenoxyd, einer wässerigen Lösung von unterschwefeligsaurem Natron zugesetzt, veranlasst alsbald eine tiefviolette Färbung durch Bildung von unterschwefeligsaurem Eisenoxyd, nach kurzer Zeit wird aber die Mischung farblos in Folge der Ueberführung des letzteren Salzes in unterschwefeligsaures und tetrathionsaures Eisenoxydul, nämlich:

1) $Fe^2O^3 3SO^2 + 3NaOS^2O^2 = 3NaOSO^3 + Fe^2O^3 3S^2O^2$,

2) $Fe^2O^3 3S^2O^2 = FeOS^2O^2 + FeOS^4O^5$.

Wird nun die klare farblose Flüssigkeit erwärmt, so wird sie milchigt durch Abscheidung von Schwefel, ohne dass jedoch dabei der Geruch nach schwefeliger

Erkennung und Prüfung des phosphorsauren Natrons.

Man erkennt das offic. phosphorsaure Natron als solches am äusseren Ansehen (Krystallform, Verwittertsein), der alkalischen Reaction der wässerigen Lösung, aus welcher zugesetzte Säure kein Gas entwickelt, ganz besonders aber an dem eigelben Niederschlage, welchen es in einer Auflösung von Höllenstein verursacht, wobei das Gemisch eine saure Reaction annimmt, endlich daran, dass es beim Erhitzen auf dem Oehre des Platindrahtes über der Weingeistflamme zunächst in seinem Krystallwasser, endlich zu einer durchsichtigen Perle schmilzt, welche beim Erkalten milchweiss wird (daher der Name *Sal perlatum*), und nun in Wasser gelöst die Silberlösung weiss trübt, während das Gemisch neutral bleibt. — Um die gute Beschaffenheit zu erproben, löst man etwa 10 Gran davon in 1 Unze Wasser auf, setzt dazu ungfähr 20 Tropfen reine offic. Salpetersäure, theilt dann die Mischung in 2 Th. und fügt zu dem einen einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds, zu dem andern salpetersauren Baryts — es darf in beiden Fällen keine oder nur eine sehr schwache Trübung eintreten, gegenfalls ist mehr schwefelsaures Natron oder Chlornatrium vorhanden, als zulässig. Die Prüfung auf Arsen geschieht am schnellsten mittelst Salzsäure und blanken Kupfers. Man löst zu diesem Behufe etwa 30 Grane von dem Salze in gleichviel heissem Wasser, setzt dazu dem Volum nach gleichviel reine offic. Chlorwasserstoffsäure, steckt einen blanken Kupferstreifen in die Mischung und erwärmt — das Kupfer darf auch nach längerer Zeit seinen Glanz und seine Farbe nicht verändern. Eine dunkelschwarzgraue Färbung würde auf die Gegenwart von Arsen in dem Präparate hinweisen.

Pyrophosphorsaures Natron.

§ 232. Pyrophosphorsaures Natron. Verwittertes offic. phosphorsaures Natron längere Zeit auf 240° C. oder kurze Zeit bei schwacher Rothglühhitze erhitzt, verliert mit allem noch vorhandenen Krystallisationswasser auch das basische Wasser und wird dadurch in ein Salz mit ganz andern Eigenschaften verwandelt, welches gewöhnlich pyrophosphorsaures und zweibasich- oder *b*phosphorsaures Natron genannt wird. Die Erhitzung des verwitterten Salzes kann in einem irdenen Tiegel oder auch in einer eisernen Kelle vorgenommen werden und wird so lange unterhalten, bis eine aus der Mitte herausgenommene kleine Probe, in Wasser gelöst und in verdünnte Silberlösung getröpfelt, in letzterer keinen gelben, sondern einen rein weissen Niederschlag veranlasst. Um das neue Salz krystallisirt zu erhalten, löst man die geglühete Masse in der 10fachen Menge heissen Wassers, filtrirt, giesst das Filtrat in eine Porcellanschaale und stellt diese zum langsamen Erkalten und Krystallisiren bei Seite. Nach 24 Stunden wird die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, durch Verdunsten concentrirt und abermals krystallisiren gelassen.

Eigenschaften.

Das krystallisirte pyrophosphorsaure Natron bildet 2- und 1gliedrige Säulen oder auch zusammengehäufte, zarte rhombische Tafeln, der Formel $2NaO, bPO^5 10HO$ entsprechend zusammengesetzt; sie verwittern nicht, lösen sich in 15 Th. kaltem Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch, veranlasst in Höllensteinlösung einen weissen Niederschlag ($2AgO, bPO^5$), die davon abfiltrirte Flüssigkeit reagirt neutral. Auch in den Lösungen der übrigen Metall- und Erdsalze werden dadurch Niederschläge hervorgebracht, welche von den entsprechenden, durch das gewöhnliche phosphorsaure Natron veranlassten Niederschlägen, ausser in der Zusammensetzung, noch wesentlich darin sich unterscheiden, dass sie mehrentheils in einem Ueberschusse von der Lösung des pyrophosphorsauren Natrons löslich sind; es entstehen lösliche Doppelsalze, die zum Theil ein eigenthümliches Verhalten zeigen, so wird z. B. die in pyrophosphorsaurem Natron gelöste pyrophosphorsaure Magnesia durch Ammoniak nicht gefällt, und in der ähnlichen Lösung von pyrophosphorsaurem Manganoxydul ist das Mangan durch Schwefelammonium nicht fällbar.

Wird das wasserleere Salz $2NaO, bPO^5$ in Essigsäure gelöst und Weingeist zugefügt, so scheidet sich ein saures Salz = $NaO HO bPO^5$ aus, dessen Lösung in Wasser in Höllensteinlösung ebenfalls den Niederschlag $2AgO, bPO^5$ veranlasst. Die darüber stehende Flüssigkeit ist aber sauer.

Wird das so eben erwähnte saure pyrophosphorsaure Natron und ebenso das saure dreibasische oder saure *c*phosphorsaure Natron ($NaO\ 2HO, cPO^5$) durch Glühen völlig wasserfrei gemacht, so ist der Rückstand in beiden Fällen einbasisch- oder metaphosphorsaures Natron (NaO, aPO^5), welches zerfliesslich ist und aus der wässerigen Lösung nicht krystallisirt. Die

Reaction zeigt (man wird 18 — 20 Gewichtsth. krystallisirtes Salz bedürfen auf das Ganze in einen blanken eisernen Kessel gegossen, aufgekocht und si heiss colirt und, wenn nöthig, filtrirt. Der auf dem Seihetuch befindliche stand (im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk, welcher in der sauren keit gelöst war, und etwas kohlensaurem Kalk, durch Zersetzung des auf Gypses entstanden, bestehend) wird mit etwas heissem Wasser ausgesüsst die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle ab, so muss sie in den w nigten Kessel zurückgegeben und abermals eingekocht werden, bis eine genommene Probe beim Erkalten Krystalle absetzt, worauf sie abermals trirt und das Filtrat in Porcellanschaalen zum Krystallisiren hingestellt w Mutterlauge wird von Neuem concentrirt, die daraus beim Erkalten abg nen Krystalle aber, sowie die nächstfolgenden zusammen von Neuem in pelten Menge heissen destillirten Wassers gelöst und durch Umkrystallisi eingemengten schwefelsauren Natron, welches in der Mutterlauge zurückb reinigt. Sämmtliche Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gut abtropfen gelassen, dann in einem Spahnsieb auf ein Tuch von g Leinwand, worunter etwas Fliesspapier gelegt, ausgebreitet, an der L trocknet und darauf in einem gut verschlossenen Gefässe an einem trocknen Orte aufbewahrt, da sie sonst leicht verwittern. Die Ausbeut was mehr betragen, als man kohlensaures Salz verbraucht hat.

Eigenschaften.

Das officinelle phosphorsaure Natron bildet, wenn es unt wöhnlichen Verhältnissen, d. h. bei einer Temperatur unterhalb krystallisirt ist, farb- und geruchlose, durchsichtige, geschobene Säulen (2- und 1 gliedrig) und Aggregate von solchen; es ist, w obigen Zusammensetzungsformel hervorgeht, dreibasisch- oder saures Natron, worin 1 Aeq. Natron durch 1 Aeq. Wasser v mit 24 Aequiv. Krystallwasser, enthält folglich in 100 Th. 17 2,50 basisches Wasser, 20,00 Phosphorsäure und 60.10 Kr In trockener Luft verwittert es leicht, dabei zunächst 10 A ($22^1/_4$ $^0/_0$) verlierend; bei einer dem Siedpunkte des Wassers peratur und ebenso auch, wenn es bei gewöhnlicher Temper Zeit neben Schwefelsäure hingestellt wird, verliert es allmäl stallwasser. In der Glühhitze entweicht auch das basische es wird in das nächstfolgende ganz verschiedene Salz (vgl. geführt. Das officinelle phosphorsaure Natron ist in heissem in jedem Verhältnisse löslich, bedarf aber vom kalten (1 sehr nahe 12 Th. zur Lösung (Ferrein); in Weingeist is Die Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt kühlend salz gen Pflanzenfarben alkalisch, absorbirt Kohlensäuregas, wi mit alkalisch-erdiger, erdiger und schwermetallischer Basi einer Temperatur nicht unterhalb 33° C. verdunstet, liefert welche nur 14 Aeq. Wasser enthalten und an der Luft n aber undurchsichtig werden.

Wird zu einer conc. wässerigen Lösung des offic. Salzes wenigstens tron zugefügt, als darin an Phosphorsäure gebunden enthalten ist, so e stallisiren das Salz $3NaO, cPO^5$ 24HO. Nach vorgängigem Zusatze von gen wird durch Krystallisation das Salz NaO 2HO, cPO^5 2HO erhalten. mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd denselben gelben Nied Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit reagirt bei dem officinel auch bei dem zuletzt erwähnten Salze sauer, bei dem 3 Aeq. Natron ent gen neutral.

…ennung
und
…üfung.

Chlor-
saures Na-
tron.

…n
…n
…er
…n-
…ch-
…ühr
…noch
…wein-
…irten
…Ganze
…Ganze
…olle lose
…ein durch
…die abge-
…nzen etwa
…rägt. Man
…enge abge-
…alkalischen

Lösung giebt mit einer Auflösung von Höllenstein einen weissen Niederschlag ($AgO aPO^5$), welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist (das pyrophosphorsaure Silberoxyd = $2AgO, bPO^5$ ist im Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Natron unlöslich); sie giebt mit Eiweisslösung nach vorgängigem Zusatze von Essigsäure ein Coagulum, was weder mit dem gewöhnlichen noch mit dem pyrophosphorsauren Natron unter ähnlichen Verhältnissen der Fall ist. Bittersalzlösung bewirkt nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak einen Niederschlag, der sich in Wasser vollständig löst. — In einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak, welche mit freier Salpetersäure versetzt worden, bringen pyrophosphorsaures und metaphosphorsaures Natron sogleich keine Reaction hervor; eine gelbe Färbung und Fällung tritt erst beim Kochen ein, nachdem hierdurch die genannten beiden Modificationen der Phosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure (dreibasische oder *c* Phosphorsäure) übergeführt worden.

Ausser dem im Vorhergehenden erwähnten zerfliesslichen metaphosphorsauren Natron (auch das Graham'sche Salz genannt) existiren übrigens noch mehrere Modificationen von metaphosphorsaurem Natron, welche in ihrem Verhalten zum Wasser und zu verschiedenen Reagentien sehr wesentlich von einander abweichen.

Unterphosphorigsaures Natron. § 233. Unterphosphorigsaures Natron (*Natrum hypophosphorosum* = $NaO\,2HO, PO + Aq.$). Dieses Salz, welches in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung gekommen ist, wird am besten durch Zersetzung von unterphosphorigsaurem Kalk (§ 259) mittelst reinen kohlensauren Natrons bereitet. Die von kohlensaurem Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer sehr flachen Schaale bei gelinder Wärme oder unter einer Glocke neben conc. Schwefelsäure entweder bis zur Trockne verdunstet und das Präparat in solcher Form verwendet, oder dieses Pulver wird in höchst rectificirtem Weingeist gelöst und die filtrirte Lösung durch Verdunsten in gelinder Wärme krystallisiren gelassen.

Eigenschaften. Das Präparat stellt nun entweder ein weisses krümeliges Salzpulver oder kleine rechtwinkelige Tafeln dar, und wird in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt, da es sehr hygroskopisch ist. — Wird etwas davon in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, so giebt es zunächst etwas Wasser, dann selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus und hinterlässt einen durch etwas rothen Phosphor gelblich gefärbten Rückstand von pyrophosphorsaurem Natron (vgl. S. 151). In Wasser ist es sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, durch Weingeist und durch eine Auflösung von Chlorcalcium gar nicht, wenn von kohlensaurem Natron vollkommen frei, oder nur wenig getrübt wird (Unterschied von phosphorigsaurem Natron = $2NaO, HO, PO^3 + Aq.$, welches in den übrigen Reactionen viel Aehnlichkeit mit dem unterphosphorigsauren Natron darbietet, und wie dieses Höllensteinlösung schwärzt).

7. Salpetersaures Natron.

$NaO\,NO^5 = 85{,}2.$

(Natronsalpeter. Cubischer Salpeter. *Natrum nitricum. Nitras natricus. Nitrum cubicum s. rhomboïdale.*)

Salpetersaures Natron. § 234. Das salpetersaure Natron kommt im Districte Atakama in Peru in grosser Menge in mit Thon bedeckten Lagern von wechselnder Dicke vor und wird von hier aus unter dem Namen Chile- oder Chilisalpeter, auch Südseesalpeter in den Handel gebracht. Dieses Rohproduct enthält gegen 5—6 % fremde Einmengungen, namentlich Kochsalz und Spuren von Iodnatrium und iodsaurem Natron.

Dessen Reinigung. Die Reinigung geschieht am besten zur Winterszeit. Zu diesem Behufe bringt man in einem blanken eisernen Kessel 3 Th. gemeines Wasser zum Sieden, schüttet 2 Th. rohes Salz hinzu, darauf nach geschehener Lösung soviel kohlensaures Natron, als gerade erforderlich, um der Flüssigkeit eine schwache alkalische Reaction zu ertheilen, und filtrirt. Das Filtrat wird in den wohlgereinigten Kessel zurückgegeben und bis zur Bildung einer Salzhaut eingekocht. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, trägt man den Kessel in's Freie, lässt den Inhalt unter stetem Umrühren bis zur Temperatur der umgebenden Luft erkalten und giesst endlich das Ganze in einen irdenen Napf ab, welchen man noch durch 24 Stunden in d

[s]elben Temperatur bei Seite stellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Krystallmehl abgegossen, dieses in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose durch etwas Baumwolle verschlossen worden, gebracht und vollständig abtropfen gelassen. Sobald dieses geschehen, drückt man die Masse fest, bedeckt sie mit einer runden Scheibe Filtrirpapiers mit aufstehenden Rändern und giesst zu wiederholten Malen etwas von einer gesättigten Auflösung von reinem salpetersauren Natron auf, wodurch allmälig alle unreine Mutterlauge verdrängt wird. Durch Auflösen des also gereinigten Krystallmehls in etwas mehr als der gleichen Menge heissen Wassers, Filtriren und langsames Erkaltenlassen des Filtrats in Schaalen von Porcellan kann es in grossen Krystallen krystallisirt erhalten werden. — Die kochsalzhaltige Mutterlauge kann bei der Darstellung von salpetersaurem Baryt verwerthet werden.

Eigenschaften des salpetersauren Natrons. Das salpetersaure Natron krystallisirt in farblosen, wasserleeren, stumpfen Rhomboëdern (3- und 3gliedrig), welche in 100 Th. 36,47 Natron und 63,53 Salpetersäure enthalten, schmeckt kühlend, etwas bitterer als Kalisalpeter, verpufft auf glühenden Kohlen langsamer und mit orangegelber Farbe, wird in feuchter Luft nass, ist in Wasser sehr löslich. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, neutral, wird durch kein Reagens getrübt. Die bei $18^3/_4{}^0$ C. gesättigte Lösung besitzt ein spec. Gew. = 1,3769 und enthält 46,81 % Salz gelöst. Der Siedepunkt der siedendheiss gesättigten Lösung ist 121° C., sie enthält sehr nahe 70 % Salz. Das Salz selbst kommt etwas über 300° in feurigflüssigen Fluss, giebt aber beim Glühen mit Braunstein kein mangansaures Natron, sondern geht dabei in Natriumoxyd über (Wöhler).

Erkennung und Prüfung. Man erkennt das salpetersaure Natron als solches an der Krystallform und dem Verpuffen auf glühenden Kohlen, wobei die Flamme orangegelb gefärbt erscheint. Die genügende Reinheit ergiebt sich aus der rein weissen Farbe, der vollkommenen Auflöslichkeit in 4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch Auflösungen von kohlensaurem Natron, salpetersaurem Bleioxyd und ebenso durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Veränderungen erleidet.

8. Chlorsaures Natron.

$NaO\,ClO^5 = 106{,}7$.

Natrum chloricum. Chloras natricus.

Chlorsaures Natron. § 235. In ähnlicher Weise wie chlorsaures Kali, durch unmittelbare Einwirkung von Chlor auf Natron, kann das chlorsaure Natron nicht gewonnen werden, weil es von dem in diesem Falle gleichzeitig entstehenden Chlornatrium nicht getrennt werden kann, da beide fast gleiche Löslichkeit besitzen. Man muss einen Umweg einschlagen und befolgt zu diesem Zwecke am besten das zuerst von Hopfer de l'Orme empfohlene Verfahren. 10 Th. Weinsäure werden in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst, darauf zu dieser Lösung von einer ebenfalls heissen Auflösung von reinem krystallisirten kohlensauren Natron in gleichviel Wasser so lange zugesetzt, bis alle Säure neutralisirt ist (man wird ungefähr 18—19 Th. vom Natronsalz bedürfen), endlich zu der neutralen Flüssigkeit noch 10 Th. gelöste Weinsäure zugefügt. Die so erhaltene Lösung von 2fach-weinsaurem Natron wird nun siedend heiss mit einer bereitstehenden concentrirten siedend heissen Lösung von 16 Th. chlorsaurem Kali vermischt und das Ganze durch 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird das Ganze in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verschlossen ist, gegeben, abtropfen gelassen, der zurückgebliebene Weinstein durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem destillirten Wasser ausgesüsst und die abgeflossene Flüssigkeit endlich soweit verdunstet, bis der Rückstand im Ganzen etwa nur noch das Doppelte von dem aufgewandten chlorsauren Kali beträgt. Man lässt abermals erkalten, trennt die Flüssigkeit von einer geringen Menge abgeschiedenen Weinsteins, fügt kohlensaures Natron bis zur schwachen alkalischen

Reaction zu und lässt endlich an einem mässig warmen Orte allmälig verdun[sten] und krystallisiren. — Auf den in dem Verdrängungstrichter zurückgebliebenen fe[in] krystallisirten Weinstein wird, behufs vollständiger Entfernung allen chlorsaur[en] Salzes, zu wiederholten Malen destillirtes Wasser aufgegossen, bis eine Probe d[er] abfliessenden Flüssigkeit mit unverdünnter Chlorwasserstoffsäure keine gelbe Fä[r]bung weiter erleidet. Er wird dann in einem Spahnsiebe über weisses Fliess[-] papier ausgebreitet, getrocknet und als reinster Weinstein aufbewahrt.

Eigenschaften

Das chlorsaure Natron krystallisirt in wasserleeren farblosen, oft taf[el]förmig verkürzten Würfeln mit Tetraëde- rund Dodekaëderflächen, enth[ält] in 100 Th. 29,1 Natron und 70,9 Chlorsäure, ist in Wasser sehr und au[ch] in schwachem Weingeist löslich. Die Auflösung schmeckt kühlend salz[ig,] ist farb- und geruchlos, neutral, wirkt weder farb- noch geruchzerstöre[nd] und wird durch kein Reagens getrübt, durch Chlorwasserstoffsäure ge[lb] gefärbt unter Entwickelung eines grünlich-gelben Gases von starkem chlo[r]ähnlichen Geruche.

und Erkennung.

Man erkennt das chlorsaure Natron als solches an der Krystallform, dem Fu[n]kensprühen beim Aufstreuen auf glühende Kohle, der dabei auftretenden orang[e]gelben Färbung der Flamme, ebenso an der vollständigen Auflöslichkeit in 3 Th. Wasser und der oben erwähnten gelben Färbung dieser Auflösung beim Zufügen von unverdünnter reiner Chlorwasserstoffsäure.

Chlornatron.

§ 236. Chlornatron. Mit dem chlorsauren Natron und mit dem Chlornatrium (vgl. § 239) ist das sogenannte Chlornatron (*Natrum chloratum*) nicht zu verwechseln, welches man in flüssiger Form erhält, entweder durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Natron in 10 Th. Wasser bis zur beginnenden gelblichen Färbung, oder durch Fällung einer mittelst der 10fachen Wassermenge bereiteten Chlorkalklösung (vgl. § 261) durch eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron. Diese Flüssigkeit, gewöhnlich *Liqueur de Labaraque* genannt, enthält im Wesentlichen Chlornatrium und unterchlorigsaures Natron. Letzteres ist der Träger der bleichenden, geruchzerstörenden und fäulnisshemmenden Wirksamkeit, um derentwillen das Mittel in der Haushaltung, in der Technik und in der Medicin angewandt wird. Es kommt in dieser Beziehung mit der Javelle'schen Lauge (*Eau de Javelle*) überein, welche in ähnlicher Weise mit Anwendung von kohlensaurem Kali bereitet wird.

Eau de Javelle.

Beide Flüssigkeiten, die Chlornatron- und die Chlorkaliflüssigkeit, sind in Betreff ihres wesentlich wirksamen Gemengtheiles, des unterchlorigsauren Salzes leicht zu erkennen und von einer Lösung des chlorsauren Natrons oder chlorsauren Kali's zu unterscheiden, sowohl am Geruche und der bleichenden Wirkung auf Lackmuspapier, als auch an der gelben Färbung und augenblicklichen Entwickelung von Chlor beim Zusatz von wenig stark verdünnter Salzsäure. Der quantitative Gehalt an wirksamem Chlor kann in ähnlicher Weise wie beim Chlorkalk ermittelt werden.

9. Officinelles borsaures Natron.

$NaO\,2BO^3\,10HO = 191.$

(Borax. *Natrum biboricum. Biboras natricus. Borax.*)

Borax.

§ 237. Der Borax wurde in früherer Zeit fast ausschliesslich aus dem über Ostindien in den Handel kommenden natürlichen Borax (Tinkal) durch einen Reinigungsprocess gewonnen. Gegenwärtig wird aber der meiste Borax durch Neutralisation der Borsäure aus den Lagunen Toscana's (vgl. S. 159) mit kohlensaurem Natron dargestellt, und kommt in dem Handel in farb- und geruchlosen, schiefen, rechtwinkeligen Säulen (2- und

gliedrig) oder deren Bruchstücken vor, welche oberflächlich etwas ver-ittert sind, daher mehlig-weiss erscheinen. Die Krystalle enthalten in 00 Th. 21,37 Natron, 47,81 Borsäure und 30,82 Wasser. Sie sind in Th. kochendem, 12 Th. kaltem Wasser (nach Michel und Kraft in $5^1/_2$ Th. Wasser von 15° C. zu einer Flüssigkeit, deren spec. Gewicht ,0199 beträgt), nicht in Weingeist löslich. Die Auflösung ist farb- und eruchlos, bräunt Curcumapapier, färbt Veilchensaft grün und bringt in den uflösungen der meisten Salze, welche andere Basen als Natron, Kali und mmoniumoxyd enthalten, Niederschläge von wenig löslichen borsauren alzen hervor, deren Gehalt an Borsäure je nach der geringeren oder rösseren Verdünnung der Lösungen schwankt. Gegen Auflösungen ge-isser Metalle (z. B. Gold, Silber, Quecksilber) verhält sich eine verdünnte oraxlösung fast wie die Auflösung eines säurefreien Alkali's und fällt das etall im säurefreien oxydirten Zustande nieder. Ausserdem besitzt Borax och die besondere Eigenthümlichkeit, den Schleim vom arabischen Gummi, sländischen Moos, Salep beträchtlich zu verdicken. So sind schon 2—3 ran Borax hinreichend, 1 Loth Gummischleim in eine elastische, an den ingern nicht klebende Masse zu verwandeln. Ein Zusatz von Zucker oder Honig hebt diese Wirkung auf. — Lässt man eine heiss bereitete Auflösung von Borax bei einer Temperatur über + 30° krystallisiren, so schiesst er in oktaëdrischen Krystallen an, welche nur 5 Aeq. oder 31 % Wasser enthalten. Borax.

In der Hitze bläht sich der Borax stark auf und verwandelt sich in eine weisse lockere Masse (gebrannter Borax), in stärkerer Hitze schmilzt er zu einem farblosen, sehr zähflüssigen Glase. Dieser hat die Eigenschaft, beim Schmelzen viele Metalloxyde aufzulösen, und zwar meist unter eigenthümlicher Färbung, daher auch die Anwendung des Boraxes bei Löthrohrprüfungen und beim Löthen von Gold, Silber und Eisen.

Man erkennt den Borax als solchen leicht an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platindraht vor dem Löthrohre: er bläht sich auf, krümmt und windet sich mannigfaltig und schmilzt endlich zu einer durchsichtigen Perle. Im gepulverten Zustande mit einigen Tropfen dreifach-gewässerter Schwefelsäure befeuchtet, dann mit Weingeist übergossen, ertheilt er diesem die Eigenschaft, mit schön grüner Flamme zu brennen. Dessen Erkennung und Prüfung.

Man ermittelt die Reinheit mittelst Schwefelwasserstoffwassers, kohlensauren Natrons und salpetersauren Baryts. Man vermischt zu diesem Behufe etwas von der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keinerlei Trübung eintreten — gegenfalls enthält das Salz metallische Einmengungen. — Man fügt zu einer kleinen Probe von der Auflösung etwas aufgelöstes kohlensaures Natron — die Mischung muss klar bleiben — gegenfalls sind Salze mit erdiger Basis eingemengt. — Man verdünnt eine kleine Probe von der Lösung in einem Probirglase mit vielem Wasser und fügt dann etwas aufgelösten salpetersauren Baryt zu — die Mischung muss ungetrübt bleiben — das Gegentheil würde auf phosphorsaure oder schwefelsaure Salze hinweisen, und zwar auf letztere, wenn die Trübung beim Zusatz von freier Salpetersäure nicht verschwindet.

10. Essigsaures Natron.

$NaO\overline{A}c = 82{,}2$ und $NaO\overline{A}c\,6HO = 136{,}2$.

(*Natrum aceticum. Acetas natricus. Terra foliata Tartari crystallisata.*)

§ 238. Das zur unmittelbaren arzneilichen Anwendung bestimmte essigsaure Natron wird in pharmaceutischen Laboratorien am zweckmäs- Essigsaures Natron.

Essigsaures Natron.

sigsten durch Neutralisation von verdünnter Essigsäure oder concentrirtem Essig mit reinem kohlensauren Natron, Verdunsten und Krystallisirenlassen gewonnen. Zur Darstellung essigsaurer Präparate, als des conc. Essigs, der stärksten Essigsäure und des Essigäthers, kann man das im Handel vorkommende Salz (Rothsalz, wegen seiner Anwendung zur Bereitung der sogenannten Rothbeize) verwenden, nachdem man sich durch eine vorgängige Prüfung überzeugt hat, dass es nicht durch allzuviel Chlornatrium oder schwefelsaures Natron verunreinigt ist.

Das krystallisirte essigsaure Natron bildet farb- und geruchlose, spiessige oder säulenförmige Krystalle (2- und 1gliedrig), welche in 100 Th. 22,87 Natron, 37,64 Essigsäure und 39,49 Wasser enthalten, in trockner warmer Luft verwittern, bei 100° schmelzen und allmälig alles Wasser verlieren. Es wird dann wieder fest und kommt erst etwas über 300° C. in den feurigflüssigen Fluss. Darüber hinaus wird es zersetzt. Die Krystalle sind in 2—3 Th. kalten Wassers, in der Hälfte kochenden Wassers löslich. Die Auflösung ist neutral, farb- und geruchlos, wird durch Eisenchloridlösung geröthet. Es ist auch etwas in Weingeist löslich und wird aus solcher Lösung durch Aether gefällt.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das essigsaure Natron als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech und gegen Eisenchloridlösung. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, verkohlt endlich unter Zurücklassung eines alkalischen Rückstandes, welcher die Löthrohrflamme gelb färbt. Das Verhalten gegen Eisenchloridlösung ist oben angegeben. Die gute Beschaffenheit wird erkannt an der vollkommenen Auflöslichkeit in 3 Th. Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser weder gefärbt noch gefällt wird, und auch nach vorgängigem Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure durch Silber- und Barytlösung entweder gar keine oder doch nur eine unbedeutende Trübung erfährt.

Werthbestimmung des käuflichen essigsauren Natrons.

Das essigsaure Natron des Handels, das sogenannte Rothsalz, besitzt diese Reinheit allerdings nicht und kann wohl zuweilen mehrere Procente salzsaures und schwefelsaures Natron enthalten. Den Gehalt an ersterem Salze, der schädlichsten Verunreinigung, ermittelt man quantitativ am besten mittelst einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wovon man zu der mit etwas Salpetersäure versetzten und erwärmten Lösung einer abgewogenen Menge (etwa 50 Gr.) des fraglichen Salzes in der 20fachen Menge Wasser zufügt, so lange, als dadurch noch eine Trübung bewirkt wird. 100 Gr. einer Silberlösung, welche in 100 Th. $6^1/_3$ Gr. Silbersalz enthält, entsprechen 2,1754 Gr. Chlornatrium. Nun ist $\frac{100}{2,1754} =$ 46,42, folglich erhält man durch Division der in Granen ausgedrückten Menge von der verbrauchten Silberlösung mit 46,42 die dieser letzteren entsprechende Menge Kochsalz. Angenommen also, man habe zur Ausfällung von 50 Gr. des fraglichen Salzes 47 Gr. von der Silberlösung verbraucht, so ist hierdurch 1 Gr. oder 2 % Chlornatrium angezeigt, denn $\frac{47}{46,42} = 1 \ldots$ Den absoluten Gehalt eines rohen essigsauren Natrons an essigsaurem Natron erfährt man übrigens leicht, wenn man eine gewogene Menge von dem Salze durch Erhitzen in einer flachen eisernen Schaale vollständig zersetzt, den kohligen Rückstand in Wasser löst, die Lösung filtrirt und mittelst einer titrirten Lösung von Kleesäure den Gehalt der ersteren an kohlensaurem Natron bestimmt (vgl. S. 454). 53,2 kohlensaures Natron = 136,2 krystallisirtem essigsauren Natron, folglich $\frac{136,2}{53,2} = 2,56$, d. h. jedwede Mege gewonnenen kohlensauren Natrons giebt mit 2,56 multiplicirt als Product die entsprechende Menge krystallisirten essigsauren Natrons.

11. Saures weinsaures Natron.

$NaOHO, C^8H^4O^{10}2HO = 190,2.$

(*Natrum bitartaricum, Tartras hydrico-natricus.*)

§ 239. Das saure weinsaure Natron ist in neuerer Zeit anstatt des sauren weinsauren Kali's, vor dem es in arzneilicher Beziehung viele Vorzüge hat, in Anwendung gekommen. Um es zu gewinnen, bereitet man eine Lösung von 2 Pfund Weinsäure in 5 Pfund heissem Wasser, filtrirt die Lösung durch weisses Fliesspapier, süsst das Filter mit etwas Wasser aus, theilt das vermischte Filtrat in zwei gleiche Portionen, neutralisirt die eine, nachdem sie zuvor wieder erhitzt worden ist, mit einer ebenfalls heissen Lösung von kohlensaurem Natron (man wird auf 1 Theil Weinsäure sehr nahe 2 Theile krystallisirtes Natronsalz bedürfen) und mischt zu dieser neutralen Flüssigkeit die andere Portion hinzu. Nach 24 Stunden giesst man die breiig gewordene Mischung auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt abtropfen und presst darauf das auf dem Tuche zurückgebliebene Salz in einer Presse mit zinnernen Pressschaalen wohl aus. Man breitet es dann in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier aus und lässt in mässiger Wärme trocken werden. Die Mutterlaugen werden durch Verdunstenlassen bis zur Salzhaut concentrirt, darauf an einen kalten Ort zum Krystallisiren hingestellt und mit den gewonnenen Krystallen wie im Vorhergehenden verfahren. Die letzte, etwas gefärbte Mutterlauge wird weggegeben oder, wenn man die darin noch enthaltene Weinsäure nicht verlieren will, mit einer heissen Lösung von einer angemessenen Menge schwefelsauren Kali's versetzt, wodurch noch eine kleine Quantität reinen sauren weinsauren Kali's gewonnen wird. Saures weinsaures Natron.

Das also bereitete saure weinsaure Natron bildet ein aus feinen Krystallnadeln bestehendes krystallinisches weisses Pulver, enthält in 100 Theilen 16,40 Natron, 70 Weinsäure und 13,60 Wasser, schmeckt stark sauer, löst sich in 12 Th. kaltem und 2 Th. heissem Wasser auf, und ist in Folge dieser grösseren Löslichkeit in arzneilicher Beziehung dem sauren weinsauren Kali weit vorzuziehen, eignet sich auch besser als die Weinsäure zu sogenannten Brausepulvern, und zwar in dem Verhältnisse von 2 Th. desselben auf 1 Th. zweifach-kohlensaures Natron. Dessen Eigenschaften.

Man erkennt das saure weinsaure Natron als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech, gegen Wasser und essigsaure Kaliflüssigkeit. Auf Platinblech erhitzt, verkohlt es und hinterlässt einen stark alkalischen Rückstand, welcher die darüber gerichtete Löthrohrflamme gelb färbt. Mit 12—15 Th. Wasser erwärmt, giebt es eine Auflösung, welche beim Erkalten nichts absetzt, beim Vermischen mit essigsaurer Kaliflüssigkeit dagegen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag liefert. Erkennung und Prüfung des sauren weinsauren Natrons.

Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in der 15fachen Menge heissen Wassers zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit, woraus beim Erkalten nichts niederfällt, und welche durch Schwefelwasserstoffwasser, Baryt und Silbersalzlösung nicht verändert wird.

12. Chlornatrium.

$NaCl = 58.7.$

(Kochsalz, salzsaures Natron, *Chloretum natricum, Natrium chloratum, Sal commune s. culinare.*)

§ 240. Das Chlornatrium kommt in grosser Menge natürlich vor und wird je nach seinem Ursprunge Steinsalz (*Sal Gemmae*), Seesalz (*Sal marinum*), Soolsalz (*Sal Muriae*) genannt. Im reinsten Zustande besteht es in 100 Th. aus 40 Natrium und 60 Chlor, und ist demnach, Chlornatrium.

Chlornatrium.

streng genommen, kein Salz, sondern eine binäre Verbindung aus zwei Elementen. Die für dasselbe auch übliche Benennung: salzsaures Natron, ist davon hergenommen, dass es in Berührung mit einer wasserhaltigen starken Säure (z. B. Schwefelsäure) wirklich in Salzsäure (Chlorwasserstoff) und Natron zerfällt, was aber nur unter gleichzeitiger Wasserzersetzung geschehen kann, und ebenso auch durch Aufeinanderwirkung beider Zersetzungsproducte wieder entsteht.

Das im Handel vorkommende Kochsalz ist fast immer mehr oder weniger durch geringe Mengen fremder Salze (Chlorkalium, schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk, salzsaure Magnesia) verunreinigt; das weisse Soolsalz enthält am wenigsten von diesen Beimischungen, noch weniger das in farblosen, durchsichtigen Würfeln vorkommende Steinsalz, daher man dieses letztere auswählen muss, wo es sich um die Anwendung chemisch-reinen Chlornatriums handelt. Das Chlornatrium ist in kaltem und heissem Wasser fast gleich löslich (100 Th. Wasser von 0° lösen 36 Th., 100 Th. Wasser von + 100° nehmen 39 Th. auf); daher man es nicht wie bei den meisten andern Salzen durch Abkühlenlassen der in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt erhalten kann, sondern nur durch langsames Verdunsten, wo es sich dann auf der Oberfläche in Gestalt von Würfeln, Oktaëdern, hohlen vierseitigen Pyramiden, auch wohl treppenförmigen Krystallen, von aneinander gereihten kleinen Würfeln gebildet, abscheidet. Diese Krystalle enthalten kein chemisch-gebundenes Wasser. Lässt man aber eine gesättigte Kochsalzlösung in niederer, — 10° nicht übersteigender Temperatur stehen, so schiessen daraus grosse 6seitige Tafeln an, welche nach Fuchs 6, nach Mitscherlich 4 Aequiv. Krystallwasser enthalten. Ueber — 10° werden dieselben zersetzt, das Wasser scheidet sich aus und es entsteht ein Haufwerk kleiner Würfel. In Weingeist ist das Chlornatrium wenig löslich; von 96procentigem Weingeist bedarf es in der Kälte gegen 600 Th., von 75procentigem 107 Th. zur Lösung. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist das Chlornatrium fast vollständig unlöslich, daher es auch aus einer gesättigten wässerigen Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung im Zustande eines blendendweissen feinen krystallinischen Pulvers ausgefällt werden kann. Die anhängende Salzsäure lässt sich dann durch Verdrängung mittelst einer wässerigen Lösung von reinem Chlornatrium oder auch durch Erwärmung entfernen.

Eigenschaften des Chlornatriums.

Die wässerige Kochsalzlösung ist vollkommen neutral und wird durch alle Salze zerlegt, deren metallische Basis mit Chlor eine unlösliche oder wenig lösliche Verbindung eingeht, so durch Silber-, Wismuth- und Bleioxydsalze und ebenso durch Quecksilberoxydulsalze. — Eine bei + 14° gesättigte wässerige Kochsalzlösung, welche 26,27 % Salz (auf 100 Wasser 36 Salz) enthält, hat bei solcher Temperatur ein specifisches Gewicht = 1,205; 1000 Cubik-Centimeter davon enthalten 318,4 Grmm. Salz.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Kochsalz leicht an seiner Eigenschaft, beim Aufstreuen auf glühende Kohlen ein Geräusch von sich zu geben, wobei es umhergeworfen wird; man nennt dieses Verhalten Verknistern oder Decrepitiren: es rührt daher, dass zwischen den einzelnen Kryställchen Feuchtigkeit sich eingeschlossen findet, welche beim Erwärmen in Dampf sich verwandelt, wodurch die Theilchen auseinander getrieben werden. Die Löthrohrflamme wird dadurch orangegelb gefärbt (Unterschied von Chlorkalium). Die Lösung im Wasser wird auch bei grösster Ver-

dünnung durch Silberlösung weiss getrübt; die Trübung wird durch Salpetersäure nicht aufgehoben, wohl aber sogleich durch Aetzammoniak. — Die Reinheit des Kochsalzes ergiebt sich aus dessen Trockensein, rein weisser Farbe und vollständiger Löslichkeit in 3 Th. reinen Wassers zu einer wasserhellen neutralen Flüssigkeit, welche durch kohlensaures Natron und Barytsalzlösung gar nicht, oder doch nur sehr unbedeutend getrübt wird, und beim Vermischen mit der doppelten Menge guten Schwefelwasserstoffwassers nicht die mindeste Veränderung erleidet. Fügt man zu etwas von der wässerigen Lösung in einem Probircylinder einen Tropfen reiner Salzsäure, darauf einige Tropfen aufgelösten Chlorkalks, endlich etwas Chloroform und schüttelt — so muss nach kurzer Zeit das Chloroform vollkommen farblos zu unterst sich ansammeln.

13. Iodnatrium.

NaI = 150,2.

(*Natrium iodatum, Iodetum natricum*, fälschlich auch *Natrum hydroiodicum.*) Iodnatrium.

§ 241. Das **Iodnatrium** kann in ähnlicher Weise wie Iodkalium durch Zersetzung einer Lösung von Eiseniodür mittelst kohlensauren Natrons bereitet werden, indem man in eine siedende Lösung von 7 Gewichtstheilen krystallisirten kohlensauren Natrons die mittelst 6 Gewichtsth. Iod gewonnene Eiseniodürlösung langsam einträgt, und im Uebrigen, wie bei Iodkalium S. 439 angegeben, verfährt. Das Iodnatrium krystallisirt aus der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Aeq. Krystallwasser. In höherer Temperatur (zwischen 40 und 50° C.) krystallisirt es in wasserfreien würfeligen Krystallen. Da das Salz im Wasser nicht allein sehr löslich, sondern auch sehr hygroskopisch ist, so wird in den pharmaceutischen Laboratorien die in obiger Weise gewonnene Lösung gewöhnlich zur Trockne verdunstet.

Das in letzterer Weise gewonnene Iodnatrium ist ein weisses krümeliges Salzpulver von schwachem Geruche nach Iod. Es ist weit leichter zersetzbar als Iodkalium und giebt beim Schmelzen in offenen Gefässen, unter Aufnahme von Sauerstoff Iod ab. Sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es in feuchter Luft allmälig zersetzt; es färbt sich röthlich, indem kohlensaures Natron entsteht und Iod frei wird. Auch in Weingeist ist es sehr löslich.

Man erkennt das Iodnatrium als solches an der vollständigen Löslichkeit in gleichviel Wasser zu einer Flüssigkeit, welche beim Eintröpfeln in höchst rectificirten Weingeist und ebenso auch in eine kaltgesättigte Lösung von saurem weinsaurem Natron keine Fällung erleidet. Fügt man in einem Reagircylinder zu einem Tropfen von der Lösung zunächst ein wenig Chlorwasser, darauf Chloroform und dann Wasser, schüttelt und lässt dann absetzen, so sammelt sich am Boden das Chloroform an und erscheint durch aufgenommenes Iod prachtvoll carmoisinroth gefärbt. — Die nähere Prüfung auf Reinheit kann erforderlichen Falls ganz ähnlich wie beim Iodkalium mittelst Weingeists und schwefelsauren Silberoxyds ausgeführt werden. Von letzterem Reagens müssen aber auf 10 Decigrm. des fraglichen Salzes mindestens 12 Decigramme genommen werden. Dessen Erkennung und Prüfung.

17. Lithium.

Li = 7.

§ 242. Das **Lithium** macht im oxydirten Zustande (Lithiumoxyd oder Lithion = LiO) einen sparsamen Bestantheil mancher Gesteine (daher der Name, von λίθος, Stein) aus, als des Petalits, Spodumens, Lepidoliths u. a., worin es als kieselsaure Verbindung enthalten ist, des Triphyllins und Amblygonits, worin es sich mit Phosphorsäure verbunden findet. Viele Mineralwässer enthalten verhältnissmässig eine nicht unerhebliche Menge von Lithiumverbindungen. Die Murquelle zu Baden-Baden, Lithium.

wohl das zur Zeit bekannte lithionreichste Mineralwasser-, enthält na
Angabe von Bunsen in 1000 Gewichtsth. soviel Chlorlithium, al
Lithium entspricht. Das Lithion wurde zuerst 1817 von Arfveds
Petalit entdeckt. Das Metall selbst ist aber erst in neuester Ze
Bunsen aus der feurig-flüssigen Chlorverbindung auf elektrolyti
Wege abgeschieden worden. Es ist silberweiss, zähe und sehr de
schmilzt bei 180°, ist aber in Rothglühhitze noch nicht verdampfba
sitzt unter allen Metallen, überhaupt unter allen festen Körpern, da
drigste spec. Gewicht, nämlich sehr nahe 0,59. An der Luft wei
seinen Schmelzpunkt erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit we
höchst intensivem Licht und entwickelt dabei eine ausserordentliche
mit Wasser in Berührung verhält es sich wie Natrium.

Lithion. Das Lithiumoxyd oder Lithion verhält sich gegen Wasser und Sä
Kali und Natron, ist aber weit weniger löslich in Wasser als diese, hat ei
geringeres Aequivalent (LiO = 15), demnach eine viel bedeutendere Sätti
capacität, und ist ausserdem noch durch die viel geringere Löslichkeit der k
sauren und phosphorsauren Verbindung, endlich durch die purpurrothe Fä
welche die Lithionsalze entweder unmittelbar oder nachdem sie in Chlor
verwandelt worden, der Löthrohr- oder Weingeistflamme ertheilen, von
unterschieden. Das Spectrum (vgl. S. 472) der Lithiumsalze ist besonders
eine helle rothe Linie charakterisirt, ausserdem zeigt es noch eine helle
und in sehr heisser Flamme eine blaue Linie. — Die Auflösung der Lithiu
wird bei einiger Verdünnung weder durch Aetznatron noch durch kohlen
Natron (Unterschied von allen übrigen Salzen, Kalium- und Natriumsalze
nommen) gefällt, wohl aber durch eine Auflösung von phosphorsaurem N
besonders beim Erwärmen, weiss getrübt. Der Niederschlag ist phospho
Lithion und seine Bildung unter diesen Verhältnissen für Lithion charakter
— Wegen seiner Seltenheit ist das Lithion ohne Anwendung, doch hat
neuerer Zeit das kohlensaure Lithion als Lösungsmittel für Harnsäureablage
in arzneiliche Anwendung genommen, was sich darauf gründet, dass diese
mit Lithion eine Verbindung eingeht, welche bei weitem weniger schwierig
ist als die Verbindungen derselben Säure mit den anderen Alkalien (vgl. S

Zur Gewinnung von kohlensaurem Lithion wird gewöhnlich Lithiong
(Lepidolith) benutzt. Dieses Mineral enthält Kieselsäure, Thonerde, Eise
Manganoxydul, Kali und durchschnittlich 3—5 % Lithion, ausserdem Flu
wird calcinirt, darauf mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wodurch
kiesel ausgetrieben, Kieselsäure abgeschieden und Schwefelsäuresalze
werden. Nachdem der Ueberschuss an Schwefelsäure ausgetrieben, wi
Masse mit Wasser aufgenommen, Kalkmilch bis zur starken alkalischen R
zugesetzt und das Gemisch bis zum Sieden erhitzt. Thonerde, Eisen- un
ganoxyd werden abgeschieden. Man filtrirt, dampft bis zur Trockne ein,
von Neuem mit wenig Wasser auf und fügt dann aufgelöstes kohlensaures Am
hinzu. Das wenig lösliche kohlensaure Lithion wird abgeschieden. Es wi
kleinen Portionen kalten Wassers ausgesüsst und endlich getrocknet.

Kohlensaures Lithion. Das kohlensaure Lithion (*Lithium oxydatum carbonicum* = LiO, CO^2
ist ein lockeres, weisses, geruchloses Pulver, giebt beim Erwärmen mit d
fachen Menge reinen Wassers eine klare Lösung, welche alkalisch reag
beim Zusatze von Salzsäure Gasblasen entweichen lässt. Wird die sa
Flüssigkeit durch Verdunsten stark concentrirt und darauf mit höchstrecti
Weingeist versetzt, so erfolgt keine Trübung, da das salzsaure Lithion
lithium) in Weingeist sehr löslich ist, was mit dem Chlorkalium und Chlor
in gleichem Maasse nicht der Fall ist. Wird die spirituöse Flüssigkeit
Porcellanschälchen ausgegossen und entzündet, so erscheint die Flamme
purpurroth gefärbt, was besonders beim Umrühren und gegen das End
intensiv hervortritt. Wird der Rückstand nach dem Verlöschen und E
des Schälchens in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung, wenn nöthig,
und das Filtrat mit etwas aufgelöstem phosphorsauren Natron versetzt, s
sich sogleich keine Trübung, wohl aber beim Zusatze von etwas Ammonia

noch deutlicher beim Erwärmen. Der entstehende Niederschlag ($3 LiO, PO^5$) ist kiesig krystallinisch, in Salzsäure leicht löslich; diese Lösung erfährt durch Schwefelwasserstoff keine Reaction, und auch nicht durch Kleesäure nach vorgängigem Zusatze von aufgelöstem essigsauren Natron.

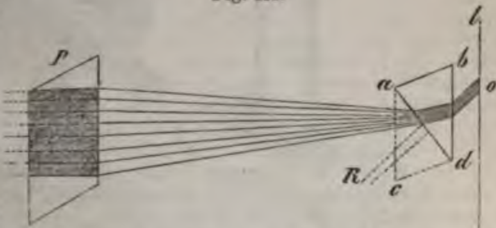
Mittelst des kohlensauren Lithions können anderweitige Lithiumsalze leicht dargestellt werden.

Das **schwefelsaure Lithion** = $LiO SO^3, HO$ krystallisirt in platten Prismen oder Tafeln, ist in 2—3 Theilen Wasser, auch in rectificirtem Weingeist löslich. Das **Chlorlithium** ist zerfliesslich, in Aetherweingeist löslich.

18. 19. Cäsium und Rubidium.

§ 243. Diese beiden Alkalimetalle wurden 1861 von **Bunsen** und **Kirchhoff** bei ihren spectral-analytischen Untersuchungen*) entdeckt. Sie finden sich im Mine- Zerlegung des farblosen Lichtes.

Fig. 121.



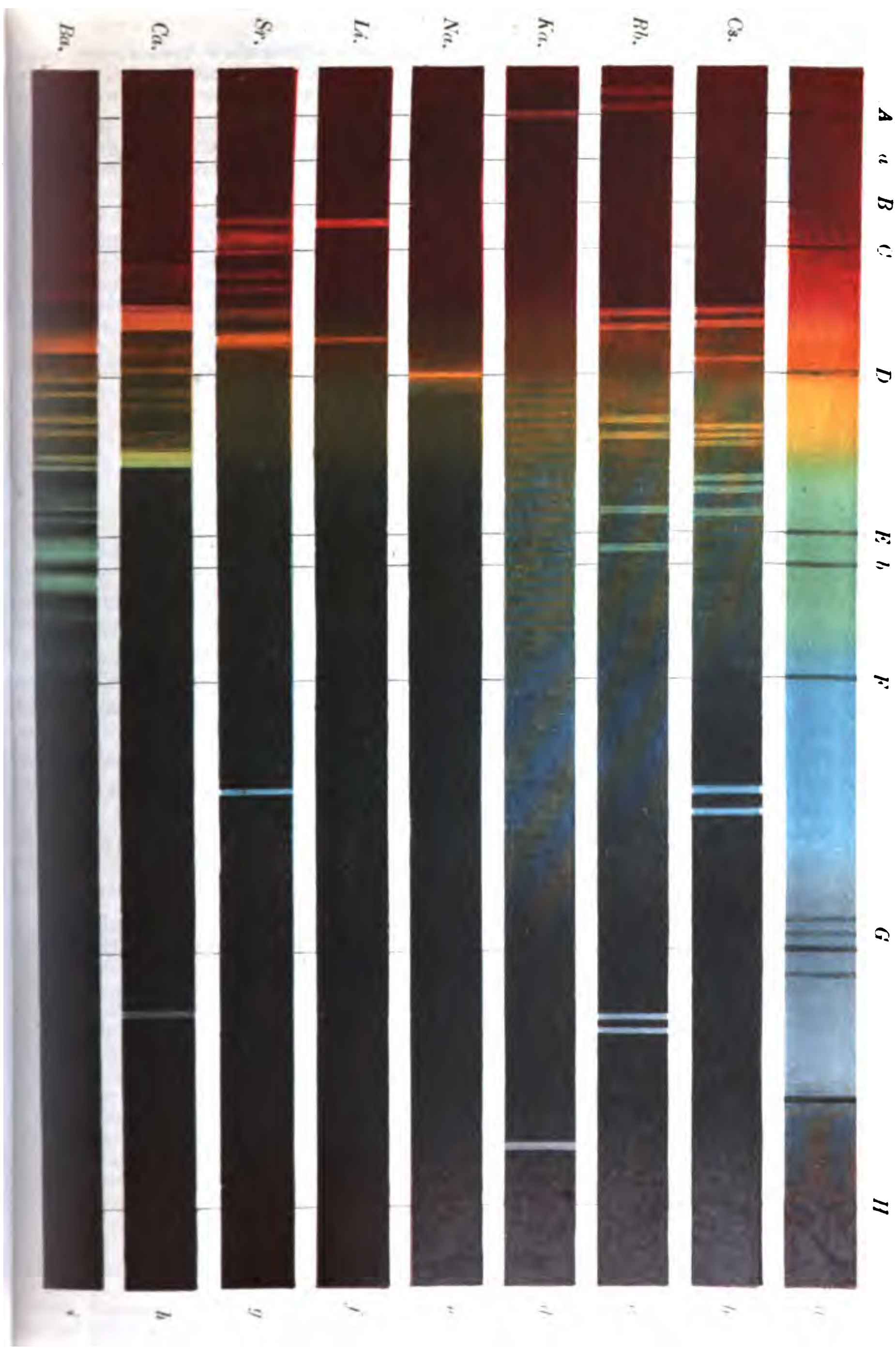
*) Lässt man durch eine feine Spaltöffnung (Fig. 122, o.) in einem Fensterladen (*l*) einen Sonnenstrahl in ein dunkles Zimmer einfallen, und fängt man diesen auf seinem Wege durch ein dreiseitiges keilförmiges Stück Glas (Prisma) *abcd* auf, so wird er gleich bei seinem Eintritte in das Glas von seiner Richtung abgelenkt (gebrochen), und abermals, sowie er aus dem Prisma heraustritt. Lässt man ihn nun auf einen weissen Schirm fallen, so bildet er auf diesem nicht einen erleuchteten weissen Fleck, wie es bei Beibehaltung der ursprünglichen Richtung (*R*) der Fall gewesen sein würde, sondern er beleuchtet jetzt einen länglichen Raum (*P*) mit verschiedenfarbigen Lichtstreifen (Farbenbild, Spectrum), welcher bedeutend breiter ist als der Lichtstreif vor seinem Eintritt in das Prisma war. Die Farben sind von oben nach unten violett, blau, grün, gelb, orange, roth. Es sind die Farben des Regenbogens. Der durch die Spaltöffnung gedrungene farblose Lichtstrahl hat somit bei seinem Durchgange durch das Glasprisma eine Zerlegung in verschieden gefärbte Strahlen erlitten, welche durch die ungleiche Brechung oder, was dasselbe ist, durch die ungleich grosse Ablenkung der einzelnen den farblosen Strahl zusammensetzenden farbigen Strahlen von ihrer ursprünglichen Richtung bedingt wird. Die blauen Strahlen werden in ihrem Wege weiter abgelenkt als die gelben, und diese stärker als die rothen. In der That, betrachtet man dieses Farbenbild durch ein gleiches Prisma in umgekehrter Lage, so werden sie von Neuem zu einem einzigen Strahle vereinigt, und man gewahrt auf dem weissen Schirme nur einen weissen hellen Fleck.

Betrachtet man das Farbenbild mit Hilfe passender vergrössernder Instrumente, so nimmt man bald wahr, dass die verschiedenfarbigen Streifen nicht allmälig, d. h. ununterbrochen in einander übergehen, sondern dass sie durch dunkele Zwischenräume oder Linien von grösserer oder geringerer Breite durchschnitten sind. Diese dunkeln Streifen werden gewöhnlich nach **Fraunhofer**, welcher sie zuerst genau erkannte, **Fraunhofer**'sche Linien genannt. Sie sind sehr zahlreich und unregelmässig in der ganzen Ausdehnung des Spectrums vom Roth bis zum Violett vertheilt, doch nimmt jede derselben eine unveränderliche Stellung ein, welche für die hauptsächlichen durch genaue Messungen festgestellt und von **Fraunhofer** durch die Buchstaben *A B C D E F G H* bezeichnet worden ist (a auf der beigegebenen Tafel). Diese dunkelen Zwischenräume nun beweisen, dass die Farbenstrahlen von der Brechbarkeit, wie sie diesen Stellen zukommt, im weissen Sonnenlichte ganz fehlen. In der That treten sie unverändert auf, so lange man directes oder zurückgeworfenes Sonnenlicht anwendet, die Substanz des Prisma sei noch so verschieden, während bei Anwendung anderer Lichtquellen diese Streifen entweder fehlen (z. B. bei glühendem Platin und jeder anderen Lichtquelle, deren Strahlen nichts Stoffliches einschliessen), oder, wenn in den von der Lichtquelle ausgehenden Strahlen derartiges sich findet, durch helle farbige ersetzt sind, deren Anzahl, Farbe, Lage und Breite je nach der Art des Stoffes verschieden ist.

Um diese Erscheinung genau wahrnehmen zu können, benutzt man den von **Kirchhoff** und **Bunsen** zu diesem Zwecke construirten, in Fig. 122 dargestellten, sogenannten

Spe
app

Spectr
analys



Apothekerbuch, Seite 473.

ner Soolwasser wahrgenommen, wovon 5000000 Gewichtsth. höchstens 1 Gewichtsth. Chlorcäsium enthalten. Neuerdings ist in Amerika ein Lepidolith aufgefunden worden, welches verhältnissmässig reich daran ist.

Rubidium.

Das **Rubidium** = Rb = 85,4 zeigt im Spectrum wesentlich zwei rothe ien (daher der Name von *rubidus*, dunkelroth); es kommt als Chlorverbindung den meisten Salzsoolen vor, obwohl immer nur in äusserst geringer Menge; Lepidolith ist es bis zu 1 % enthalten.

Beide Metalle bieten in ihren Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit dem alium dar, obwohl sie in Betreff der denselben zukommenden chemischen Aequivalentenzahl so bedeutend davon abweichen. Die Verbindungen der Chlormetalle it Platinchlorid sind in Wasser ebenfalls sehr wenig löslich, und zwar noch viel eniger als die entsprechende Kaliumverbindung, und dieses wird wesentlich zu ren Abscheidung und Reindarstellung benutzt. Zur Trennung von einander benutzt man besonders die ungleiche Löslichkeit der kohlensauren Salze in Weingeist as Rubidiumsalz ist darin unlöslich) und der sauren weinsauren Salze in Wasser Johnson und Allen).

20. Baryum.

Ba = 68,5.

(*Baryum s. Barytium.*)

Baryum.

§ 244. **Baryum** ist die metallische Grundlage des Baryts oder der Baryterde (Schwererde, *Terra ponderosa*), welche 1774 von **Scheele** in einem Braunsteinerz entdeckt und kurz darauf von **Gahn** als wesentlicher Bestandtheil des schon längst unter dem Namen Schwerspath (wegen des hen spec. Gewichts = 4,3—4,7) bekannten Minerals nachgewiesen rde. Die Namen Baryt und Baryum sind von *βαρύς*, schwer, abgeitet. Das Baryum kommt im Mineralreiche ziemlich häufig vor, und ar nur als Oxyd in Verbindung mit Säuren, besonders Schwefelsäure Schwerspath) und Kohlensäure (im Witherit). Der Schwerspath bildet weilen ganze Berge. Das Metall selbst ist erst in neuerer Zeit von **nsen** aus der feurig-flüssigen Chlorverbindung auf elektrolytischem ege abgeschieden worden. Die Farbe war goldgelb. In Wasser sinkt unter und wird mit grosser Heftigkeit oxydirt und als Baryumoxyddrat gelöst.

Baryumoxyd.

Das **Baryumoxyd** (BaO) bildet die Grundlage der Baryumsauerstoffsalze, nen gleich die Baryumhaloidsalze sich verhalten. Zur Bereitung derselben dient nächst mehrentheils der natürliche schwefelsaure Baryt oder Schwerspath. Die **aryumsalze** (*Sales baryci s. barytici*) im Allgemeinen besitzen ein hohes spec. ewicht, sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, in Wasser theils löslich alpetersaurer, chlorsaurer und essigsaurer Baryt und die Haloidsalze), theils unslich (schwefelsaurer, phosphorsaurer, kohlensaurer, weinsaurer Baryt u. a.), ber mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes und des fluorkieselsauren Fluorryums in verdünnter Salpeter- und Salzsäure löslich. Die in Wasser löslichen aryumsalze besitzen einen unangenehmen bittern Geschmack und wirken auf en thierischen Organismus giftig. Sie werden durch kohlensaures Ammoniumxyd gefällt (Unterschied von den Salzen der eigentlichen Alkalien und der Magesia), nicht aber durch Aetzammoniak (Unterschied von den Salzen der Erdmetalle), benso auch, bei nicht allzugrosser Concentration oder bei vorgängigem Zusatz on Essigsäure, nicht durch saures kleesaures Kali (Unterschied von den Kalknd Strontiansalzen), und unter keinen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff Unterschied von den Salzen der Schwermetalle). Ganz besonders sind aber die

kung mehrerer neuer Elemente geführt, so des **Cäsiums** und **Rubidiums** durch **Bun**n und **Kirchhoff**, des **Thalliums** durch **Croockes** und **Lamy**, des **Indiums** durch ich und **Richter**.

Baryumsalze dadurch charakterisirt, dass in ihren Lösunge
sauren, selbst bei sehr starker Verdünnung, verdünnte Schwefe
aufgelöste Schwefelsäuresalze augenblicklich einen in verdünn
petersäure unlöslichen Niederschlag (schwefelsaurer Baryt) ve
verhalten sich in letzter Beziehung die Strontiansalze einigermaa
können diese letzteren anderweitig leicht von den Baryumsal
werden. Der schwefelsaure Strontianniederschlag erscheint ni
Verdünnung nicht augenblicklich, sondern erst nach einer Wei
wenn man die zu prüfende verdünnte Flüssigkeit vorher mit K
mischt hat. Baryumsalze werden sonst noch, bei nicht allzugro
durch zweifach-chromsaures Kali, unterschwefeligsaures Natro
cyanür und auch bei vorwaltender Säure durch Kieselfluorwasse
fluorbaryum bedarf 3400—3800 Theile kaltes Wasser zur Lösu
haltigem Wasser aber allerdings etwas weniger) gefällt, Str
Endlich ist auch das aus jedem andern Barytsalze leicht da
baryum in wasserfreiem Weingeist unlöslich, während Chlorstr
calcium darin sehr löslich sind. — Um in in Wasser und Säuren u
(z. B. Schwerspath) die Anwesenheit von Baryt zu erkennen, ka
beim Schwerspath angegeben verfahren. — Vor dem Löthrol
Baryumverbindungen im Allgemeinen besonders dadurch erkenn
der Spitze der inneren Flamme behandelt, der äusseren Flam
grüne Färbung ertheilen. Das Spectrum der Baryumsalze ist d
grüne, eine orange und gelbe Linie ausgezeichnet (vgl. S. 472).

Die quantitative Bestimmung des Baryts ($BaO = 76,5$) gesc
von schwefelsaurem Baryt ($BaOSO^3 = 116,5$), folglich $\frac{116,5}{76,5}$ =
jedweder Menge schwefelsauren Baryts, um die entsprechen
kennen zu lernen. Damit bei Ausführung solcher Bestimmung
Baryt sich schnell absetze und bequem abfiltriren lasse, ist e
betreffende Flüssigkeit vorher mit etwas verdünnter Salzsäure a
zu erwärmen und nun Schwefelsäure zuzufügen. Der Niedersch
schnell ab und die Flüssigkeit fliesst auch klar durch das Filte

Baryumpräparate von pharmaceutischem Interesse si

1. Baryumoxydhydrat.

$BaOHO = 85,5$ und $BaOHO + 8HO = 157,5$

(Aetzbaryt. *Hydras baryticus. Baryta caustic*

Verwandelung des schwefelsauren Baryts in Schwefelbaryum.

§ 245. Man stellt zunächst Schwefelbaryum dar, indem ma
theilten Schwerspath mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Kienruss möglich
das Gemeng in einem mehr hohen als weiten hessischen Tieg
Wandungen mit einem Brei aus Kohlenpulver und Traganths
und wieder ausgetrocknet sind, fest eindrückt, den Tiegel dann
gut ziehenden Windofen oder besser im Ofen eines Töpfers allmä
sten Glühhitze erhitzt und längere Zeit dabei erhält. Die erkal
nun zum grössten Theile aus Schwefelbaryum, denn $BaOSO^3$
$4CO$. Sie wird gepulvert und allmälig in einen eisernen Kes
fache Menge kochenden Wassers sich befindet, eingetragen, wo
baryum zu Baryumsulfhydrat und Baryumoxydhydrat sich um
ebenfalls in kleinen Portionen rohes Kupferoxydul, wie man es
Kupferasche (Kupferhammerschlag) aus den Kupferschmiedewerk
lange zugefügt, bis eine herausgenommene kleine Probe von
verdünnter Bleizuckerlösung keine weitere Schwärzung, sonder
Fällung veranlasst. Man giesst hierauf die klare Flüssigkeit
von gebleichter Leinwand, worüber ein Bogen weisses Fliess
übergiesst den Rückstand im Kessel mit einer neuen Portion Wa
mals und giesst endlich alles auf das Seihetuch. Die Filtrate we
gereinigten Kessel zurückgegeben, darin so weit eingekocht, b
ungefähr das 3—4fache vom angewandten Schwerspath betr

siedendheiss filtrirt und das Filtrat wohl bedeckt durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Die abgeschiedenen Krystalle werden dann in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abtropfen gelassen, dann zwischen Fliesspapier getrocknet und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die Mutterlauge kann mit kohlensaurem Natron ausgefällt werden.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Operation lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$BaS, HS + 2Cu^2O = 2Cu^2S + BaO, HO.$$

Es entsteht somit Halbschwefelkupfer und Baryumoxydhydrat, welches letztere vom Wasser aufgenommen wird und aus der conc. Lösung mit 8 Aequivalenten Krystallwasser verbunden sich abscheidet. Die zur Entschwefelung erforderliche Menge Kupferoxyduls ist nicht gross, weil beim Eintragen des Schwefelbaryums in das siedende Wasser und während des Kochens bereits eine beträchtliche Menge desselben unter Entweichen von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Wendet man zur Entschwefelung Kupferoxyd anstatt Kupferoxyduls an, so entsteht anfangs Einfach-Schwefelkupfer, dem aber während des Kochens durch das Alkali die Hälfte des Schwefels entzogen wird, unter Bildung von unterschwefeligsaurem Baryt, und man erleidet demnach einen Verlust an Baryt.

Das krystallisirte Baryumoxydhydrat enthält, wie schon erwähnt, 8 Aequivalente oder 45,7 % Krystallwasser. Es löst sich in 3 kochendem und 20—22 kaltem Wasser. Die Lösung wird Barytwasser genannt; sie wird durch Kohlensäure und durch verdünnte Schwefelsäure (Unterschied von Kalkwasser) getrübt, ebenso auch durch Kieselfluorwasserstoffsäure (Unterschied von Strontianwasser). — Das Barytwasser zersetzt schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron; es beruht hierauf die Anwendung des Aetzbaryts zur Darstellung von chemischreinem Aetzkali und Aetznatron. **Baryumoxydhydrat oder Aetzbaryt.**

Wird krystallwasserhaltiges Baryumoxydhydrat in einem Silbertiegel erhitzt, so entweicht das Krystallwasser, das zurückbleibende Hydrat schmilzt unter der Rothglühhitze zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, aber auch bei stärkerer Erhitzung das Hydratwasser nicht abgiebt.

Um wasserleeren Aetzbaryt oder Baryumoxyd darzustellen, bedient man sich des salpetersauren Salzes. Es wird in feinzerriebenem Zustande in einem geräumigen Silbertiegel mit starken Wandungen einer allmälig bis zum starken Glühen gesteigerten Hitze ausgesetzt. Das Salz schmilzt zuerst, schäumt in Folge der eintretenden starken Gasentwickelung (Untersalpetersäuredampf, Sauerstoffgas, Stickgas) stark auf und die Masse wird endlich wieder fest. Wird solcher wasserleerer Aetzbaryt in einer Röhre von Porcellan oder strengflüssigem Glase bis nahe zum Glühen erhitzt und währenddem reines Sauerstoffgas darüber geleitet, so wird letzteres absorbirt und das Baryumoxyd geht in wasserfreies Baryumhyperoxyd (BaO^2) über, welches in Berührung mit Wasser 6 Aequivalente Wasser aufnimmt, selbst aber vom Wasser nur in geringer Menge aufgelöst wird. Mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, liefert es Chlorbaryum und Wasserstoffhyperoxyd, nämlich: $BaO^2 + HCl + Aq. = BaCl + HO^2 + Aq.$ (Vgl. S. 92).

2. Schwefelsaurer Baryt.

$BaOSO^3 = 116,6.$

(Schwerspath. *Baryta sulfurica. Sulfas baryticus. Spathum ponderosum.*)

§ 246. Dieses in grosser Menge natürlich vorkommende Barytsalz wird wesentlich als Material zur Darstellung der übrigen Baryumverbindungen benutzt. Es erscheint derb in schaaligen, körnigen, stängeligen **Schwerspath.**

Schwerspath.

und faserigen Massen, und auch krystallisirt, mehrentheils in tafelfö gen Krystallen, mehr oder weniger rein weiss von Farbe; wird a künstlich aus natürlichem kohlensauren Baryt (Witherit) dargestellt, bei der Verwendung als Anstrichfarbe und in der Papierfabrikation. Sold künstlicher schwefelsaurer Baryt führt im Handel den Namen Perm nentweiss (*Blanc fixe*). Der natürliche schwefelsaure Baryt besitzt spec. Gewicht zwischen 4,3 und 4,7, ist in Wasser und Säuren unlös wird im höchstfeingepulverten Zustande durch Schmelzen mit dem 4fac Gewicht kohlensauren Kali's oder Natrons vollständig in kohlens Baryt übergeführt unter Bildung von schwefelsaurem Alkali; durch l ges Glühen mit Kohle wird derselbe zu Schwefelbaryum desoxydirt. A nassem Wege wird der schwefelsaure Baryt durch kohlensaure Alka nur sehr unvollständig zersetzt. Kohlensaures Ammoniak ist ganz o Wirkung und ebenso eine Auflösung von kohlensaurem Kali, welche schwefelsaures Kali enthält (Unterschied von schwefelsaurem Stronti Besteht in 100 Th. aus 65,64 Baryt und 34,36 Schwefelsäure.

Dessen Erkennung.

Man erkennt den Schwerspath als solchen an dem hohen spec. Gewicht, Unlöslichkeit in Wasser und Säuren, dem Nichtbeschlagen der Kohle beim hitzen vor dem Löthrohre, wobei er stark verknistert und nur sehr sch schmilzt, endlich am entschiedensten, wenn man eine kleine Probe der sehr zerriebenen Substanz mit trockenem kohlensauren Natron und etwas dickem Ge schleim mengt und auf dem Oehre des Platindrahts vor dem Löthrohre in inneren Flamme erhitzt — man erhält eine nach dem Erkalten gelbliche Pe welche, mit einem Tropfen Wasser auf einem blanken Silberblech zusammengeb auf diesem einen braunen Fleck veranlasst, in stark verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoffentwickelung sich löst zu einer Flüssigkeit, worin verdü Schwefelsäure sogleich eine weisse Trübung hervorruft. — Behufs der Erken auf nassem Wege kocht man etwas von der in das feinste Pulver verwandel Substanz mit einer wässerigen Lösung von reinem kohlensauren Natron aus, rirt und prüft das Filtrat nach vorgängiger Uebersättigung mit Chlorwassers säure mit verdünnter Chlorbaryumlösung; den Rückstand im Filter süsst man reinem Wasser zunächst gut aus, übergiesst dann mit erwärmter verdünnter Chl wasserstoffsäure und prüft etwas von dem Durchgeflossenen mit verdünnt Schwefelsäure. Den Rest des Durchgeflossenen lässt man eintrocknen, nimmt d Rückstand mit starkem Weingeist auf und zündet dann letzteren an — d Flamme darf nicht roth gefärbt erscheinen, zum Beweise, dass die betreffend Substanz nicht schwefelsaurer Strontian war.

3. Chlorbaryum.

$BaCl = 104$ und $BaCl\,2HO = 122$.

(*Baryum chloratum. Chloretum baryticum. Baryta muriatica. Terra ponderosa salita.*)

§ 247. Zur Darstellung von Chlorbaryum benutzt man entweder Schwe spath (a) oder natürlichen kohlensauren Baryt (b).

Gewinnung von Chlorbaryum.

a. Man löst 2 Theile geschmolzenes rohes Chlorcalcium oder soviel a gedampftes rohes Chlorcalcium, als 2 Th. geschmolzenem entspricht, in der do pelten Menge Wasser auf, oder man nimmt 6 Th. Chlorcalciumlösung von 1, spec. Gewicht (wie man solche durch Verdampfen des filtrirten Rückstandes v der Bereitung des Salmiakgeistes, bis derselbe nach dem Erkalten dieses sp Gewicht zeigt, erhält), setzt dazu in einem eisernen Kessel oder Grapen ei Mischung aus 4 Th. geschlemmten Schwerspath und 1 Th. feinem Kohlenpulv lässt das Gemeng unter Umrühren eintrocknen, füllt dann die Masse in ei oder mehrere irdene Tiegel ein und erhitzt diese anfangs gelinde, um die n vorhandene Feuchtigkeit auszutreiben, dann allmälig bis zum heftigen Glüh Die Masse kommt in den breiigen Fluss, der schwefelsaure Baryt und das Ch

rwandeln sich wechselseitig in Chlorbaryum und schwefelsauren Kalk, ztere durch die Kohle zu Schwefelcalcium reducirt wird, nämlich Gewinnung von Chlorbaryum.

$$CaCl + BaOSO^3 + 4C = BaCl + CaS + 4CO.$$

ete Masse wird fein zerstossen, mit 10 Th. kaltem Wasser unter häufihren digerirt, endlich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigossen. Mit dem Rückstande wird dieselbe Operation noch einmal wieder- gesammten Flüssigkeiten werden in einem eisernen Kessel bis auf die l darunter eingekocht, darauf in ein irdenes Gefäss filtrirt, das Filtrat ure bis zur schwach sauren Reaction versetzt (einerseits um eine gege aufgelösten Schwefelcalciums zu zersetzen, andererseits um geringe wa vorhandener in alkalischen Flüssigkeiten auflöslicher Schwefelmetalle en), die Mischung durch 24 Stunden sich selbst überlassen, abermals s Filtrat bis zur Entfernung fast aller Flüssigkeit verdampfen und zu- Umrühren erkalten gelassen, um die Bildung grösserer Krystalle zu . Nach 24 Stunden wird die krystallinische Masse in einen Verdrän- ter, dessen untere Oeffnung durch etwas Baumwolle lose verschlossen ebracht, etwas eingedrückt, vollständig abtropfen gelassen, der Trichvon aussen mit einem kleinen Korke verstopft und darauf mit höchstm Weingeist soweit angefüllt, dass letzterer die ganze Masse des Salzes Man bedeckt den Trichter, lässt 12 Stunden stehen, nimmt dann den veg und lässt den Weingeist in ein besonderes Gefäss abfliessen. Nach- Flüssigkeit abgeflossen, wird die rückständige Salzmasse noch einige Weingeist ausgelaugt und nach vollständigem Abfliessen desselben ender angemessenen Menge heissen Wassers gelöst. Die Lösung wird filtur Salzhaut concentrirt und darauf an einen kühlen Ort zum Krystalliestellt. Mit der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge wird in Veise verfahren. Die gesammten Krystalle werden in einem grossen btropfen gelassen, in einem Spahnsiebe über weisses Papier ausgebreillends ausgetrocknet. Die Ausbeute wird sehr nahe so viel betragen, chwerspath in Arbeit genommen. Die weingeistigen Aussüssflüssigkeiten, um, Spuren von Chlorstrontium und nur wenig Chlorbaryum enthaltend, destillirt, wodurch der verwendete Weingeist mit nur geringem Verergewonnen wird. — Anstatt Weingeistes kann zur Verdrängung des ums und des Chlorstrontiums auch officinelle Chlorwasserstoffsäure, rbaryum sehr wenig löslich ist, benutzt werden. Dann ist es aber e nachherige sauer reagirende Lösung vor dem Filtriren mit reinem en Baryt zu neutralisiren.

ohe, nicht allzuviel Schwefelsäure enthaltende, Salzsäure von 1,16—1,17 icht wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, die Mischung in cellanschaale von angemessener Grösse erwärmt und darauf feingenatürlicher kohlensaurer Baryt (Witherit) unter Umrühren allmälig einge- alle saure Reaction verschwunden (man wird nahehin soviel gebrauchen, oncentrirte Salzsäure in Arbeit genommen); die Flüssigkeit wird hierauf damit wie im Vorhergehenden verfahren.

krystallisirte Chlorbaryum bildet weisse, durchscheinende, tafelappenförmige Krystalle (2gliedrig), worin in 100 Th. 56,23 Ba- 9,02 Chlor und 14,75 Krystallwasser enthalten sind, welches bei 100° C. fortgeht. Es ist geruchlos, schmeckt unangenehm ird an der Luft nicht feucht, schmilzt in höherer Temperatur. Wasser lösen bei + 15° C. sehr nahe 43 Th., in der Siedehitze 78 Th. des Salzes auf. Das spec. Gew. der bei + 15° gesätsserigen Lösung, sehr nahe 30 % krystallisirten oder 26 % ren Salzes enthaltend, ist = 1,283 (Gerlach). Wasserfreier nimmt nur Spuren davon auf; wasserhaltiger um so mehr, je er Wassergehalt. In concentrirter Salzsäure ist es unlöslich, ch eine concentrirte wässerige Lösung durch viel unverdünnte gefällt wird. Die wässerige Lösung ist neutral. Dessen Eigenschaften.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das officinelle Chlorbaryum leicht am äussern Ansehen, der Unlöslichkeit in starkem Weingeiste und an den weissen Niederschlägen, welche einerseits verdünnte Schwefelsäure oder besser Gypslösung, andererseits aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd in der sehr verdünnten Lösung hervorbringen, und welche durch nachträglichen Zusatz von etwas Salpetersäure nicht aufgelöst werden. — Die chemische Reinheit wird erkannt

an der ohne Färbung erfolgenden Lösung in Schwefelwasserstoffwasser und dem Nichtgetrübtwerden dieser Lösung beim Zusatz von reinem Salmiakgeiste — irgend eine Färbung oder Trübung würde auf eine Verunreinigung durch ein Schwermetall hinweisen;

an dem Nichtgetrübtwerden der verdünnten und durch etwas Essigsäure angesäuerten Lösung durch oxalsaures Ammoniak — eine weisse Trübung würde Kalk oder Strontian verrathen;

dass damit digerirter stärkster Weingeist nach dem Entzünden nicht mit rother Flamme verbrennt — gegenfalls ist Chlorstrontium anwesend.

Anderweitige theils technisch, theils analytisch benutzte Barytsalze, welche theils unmittelbar, theils mittelbar mittelst Chlorbaryums oder Aetzbaryts gewonnen werden, sind ausserdem noch die nachstehenden.

Kohlensaurer Baryt.

§ 248. 4. **Kohlensaurer Baryt**, *Baryta carbonica*, = $BaOCO^2$ = 98,5 kommt natürlich vor und wird nach dem Entdecker, **Withering**, Witherit genannt, kann aber auch künstlich durch Fällung einer wässerigen Lösung von Chlorbaryum mittelst einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak erzeugt werden. Der Niederschlag ist sehr locker, daher dessen vollständiges Aussüssen mit destillirtem Wasser allerdings einen bedeutenden Aufwand an letzterem und an Zeit erfordert. Ein anderes sehr praktisches Verfahren, von Prof. **Brunner** mitgetheilt, ist folgendes.

Man macht ein Gemenge von 2 Th. krystallisirtem Chlorbaryum und 1 Th. wasserleerem schwefelsäurefreien kohlensauren Natron, setzt noch 2 Th. reines Kochsalz hinzu und bringt das Gemenge in einem Thon- oder bei kleinen Quantitäten in einem Platintiegel bei mässigem Glühen zum Schmelzen. Nach dem Erstarren wird die Masse in einer Schaale mit Wasser übergossen. Nach 24 Stunden ist sie vollkommen aufgeweicht, und der als feinkörniges Pulver ausgeschiedene kohlensaure Baryt kann sehr leicht ausgewaschen werden. — Der Zusatz von Kochsalz gewährt den Vortheil, das nachherige Ausziehen mit Wasser sehr zu erleichtern. Wird derselbe weggelassen, so bildet die Mischung nach dem Glühen eine harte feste Masse, worauf Wasser nur sehr schwer einwirkt.

Dessen Erkennung.

Der künstlich dargestellte kohlensaure Baryt ist ein feines weisses Pulver, in etwa 14000 Th. kalten Wassers, noch weniger in kochendem Wasser löslich, und noch viel weniger in Wasser, welches freies und kohlensaures Ammoniak enthält, dagegen viel löslicher in Lösungen von Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniumoxyd. Von verdünnter Salpeter-, Salz- und Essigsäure wird er unter Aufbrausen ohne Rückstand aufgenommen zu Flüssigkeiten, welche auch bei sehr grosser Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure augenblicklich weiss getrübt werden. Die salzsaure Lösung giebt nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher in starkem Weingeist unlöslich ist (Unterschied vom kohlensauren Kalk und Strontian), und der Flamme desselben daher nach dem Entzünden keine rothe Farbe ertheilt. — Schwefelsaure Alkalien werden auf nassem Wege durch kohlensauren Baryt in kohlensaure übergeführt unter Bildung von schwefelsaurem Baryt; die Umwandlung ist jedoch nicht vollständig. — Der kohlensaure Baryt schmilzt erst in sehr hoher Temperatur und giebt dabei langsam seine Kohlensäure ab.

Salpetersaurer Baryt.

§ 249. 5. **Salpetersaurer Baryt**, *Baryta nitrica*, = $BaONO^5$ = 130. Der salpetersaure Baryt wird zu analytischen Zwecken, zur Darstellung von wasserleerem Aetzbaryt und in der Feuerwerkerei benutzt. Man stellt ihn am zweckmässigsten dar durch Wechselzersetzung von Chlorbaryum und salpetersaurem Natron auf nassem Wege. Man löst zu diesem Zwecke 16 Th. krystallisirtes Chlorbaryum (an dessen Stelle im Grossen auch unmittelbar die hinreichend con-

centrirte rohe Chlorbaryumlösung, S. 477, angewendet werden kann) in der doppelten Menge siedenden destillirten Wassers auf, fügt dazu eine filtrirte heisse Lösung von 12 Th. rohem, jedoch schwefelsäurefreiem, salpetersaurem Natron (Chili- oder Südseesalpeter) in gleich viel Wasser und lässt das Gemisch unter zuweiligem Umrühren, um die Bildung grösserer Krystalle zu verhindern, erkalten. Man sammelt nach 24 Stunden den krystallinischen Niederschlag in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verschlossen ist, lässt gut abtropfen, bedeckt dann das Salz in dem Trichter mit einer Scheibe weissen Fliesspapiers und giesst wiederholt kleine Mengen kalten destillirten Wassers auf, bis das Abtropfende Silberlösung ungetrübt lässt. Das reine Salz wird endlich in einem Spahnsiebe über Fliesspapier ausgebreitet getrocknet. **Salpetersaurer Baryt.**

Der in vorhergehender Weise erhaltene salpetersaure Baryt ist ein grobkrystallinisches Pulver, welches an der Luft nicht feucht wird, liefert durch Auflösen in heissem Wasser und langsames Abkühlen grössere octaëdrische Krystalle, enthält kein Wasser, bedarf über 12 Th. kalten, viel weniger heissen Wassers zur Lösung, ist in Weingeist unlöslich, ebenso in Salpetersäure, daher auch kohlensaurer Baryt von concentrirter Salpetersäure kaum angegriffen wird. Der krystallisirte salpetersaure Baryt verknistert in der Hitze stark, schmilzt und wird allmälich unter starkem Aufschäumen zersetzt (vgl. S. 475). **Dessen Eigenschaften und**

Der salpetersaure Baryt ist leicht erkenntlich an dem Verhalten auf glühender Kohle, wo er mit blassgrünem Lichte verpufft, und an dem Verhalten der sehr stark verdünnten Lösung gegen verdünnte Schwefelsäure. Um ihn auf Strontian zu prüfen, übergiesst man in einem kleinen Porcellanschälchen etwas von dem fein zerriebenen Salze mit einem Uebermaasse von Salzsäure, dampft zur Trockene ein, zerreibt den Rückstand fein, zieht denselben mit starkem Weingeiste aus und zündet den Weingeist an — bei Gegenwart von Strontian erscheint die Flamme mehr oder weniger roth gefärbt. **Erkennung.**

§ 250. 6. **Chlorsaurer Baryt,** *Baryta chlorica,* = $BaO, ClO^5 HO$ = 161. Der chlorsaure Baryt dient zur Darstellung von Chlorsäure, wird auch in der Feuerwerkerei benutzt und zu diesem Zwecke am besten auf folgendem kleinen Umwege bereitet. Zwei Theile gebrannte Magnesia werden mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers zu einer vollkommen gleichförmigen Milch angerührt und diese in eine Auflösung von 15 Th. krystallisirter Weinsäure in doppelt soviel Wasser unter stetem Umrühren eingetragen. Die hierdurch gewonnene Lösung von saurer weinsaurer Magnesia, welche Lösung nur eine geringe Beständigkeit hat, bringt man schnell mit einer bereitstehenden heissen Lösung von 12½ Th. chlorsaurem Kali in der vierfachen Menge Wasser zusammen, rührt das Ganze wohl um und lässt erkalten. Nach 24 Stunden giesst man das Gemisch in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verschlossen, lässt gut abtropfen und süsst den in dem Trichter zurückgebliebenen Weinstein so oft durch Aufgiessen von kaltem destillirten Wasser aus, bis das Abfliessende mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht sich nicht mehr gelb färbt. Die gesammten Filtrate, welche chlorsaure Magnesia nebst etwas Weinstein aufgelöst enthalten, werden bis auf 16 Th. verdunstet, dann erkalten gelassen. Die Flüssigkeit wird von der geringen Menge abermals abgeschiedenen Weinsteins abgegossen und einer in einem eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzten Auflösung von 16 Th. krystallisirten Aetzbaryts in 100 Th. Wasser in einem dünnen Strahle und unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Spatel zugefügt. Nachdem alle Magnesialösung eingetragen, wird eine kleine Portion von der Mischung filtrirt und das Filtrat mit Barytwasser geprüft. Findet eine Trübung statt, so muss zu dem Inhalte des Kessels noch etwas Aetzbaryt zugefügt werden, wo nicht, so wird das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gegossen. Das in dem Tuche zurückgebliebene Magnesiahydrat wird, nachdem die Flüssigkeit abgeflossen, in einem passenden Gefässe mit heissem destillirten Wasser zerrührt und abermals auf das Tuch zurückgegeben. Dieselbe Operation wird noch 2—3 Mal wiederholt. Die gesammten Flüssigkeiten werden endlich in einer Porcellanschaale bis auf ungefähr 50 Th. verdunstet, dann filtrirt und das Filtrat in einer Porcellanschaale an einen warmen Ort zur Verdunstung und Krystallisation hingestellt. Das Product wird gegen 16 Th. betragen. **Darstellung von chlorsaurem Baryt.**

Chlorsaurer Baryt.

Der Vorgang bei den eben beschriebenen Operationen lässt sich durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:

$$\text{a. } \overbrace{MgO}^{\text{gebrannte Magnesia}} + \overbrace{2HO,C^8H^4O^{10}}^{\text{krystallisirte Weinsäure}} + \text{Wasser} = \overbrace{HOMgO,C^8H^4O^{10}}^{\text{saure weinsaure Magnesia}} + \text{Wasser},$$

$$\text{b. } \overbrace{HOMgO,C^8H^4O^{10}}^{\text{saure weinsaure Magnesia}} + \overbrace{KO,ClO^5}^{\text{chlorsaures Kali}} + \text{Wasser} = \overbrace{MgOClO^5}^{\text{chlorsaure Magnesia}} + \overbrace{HOKO,C^8H^4O^{10}}^{\text{Weinstein}} + \text{Wasser}.$$

Die Lösung der sauren weinsauren Magnesia und des chlorsauren Kali's muss gleichzeitig bereitet und beide Lösungen müssen schnell zusammengegossen werden, weil die erstere sich nur kurze Zeit aufgelöst erhält, bald herauskrystallisirt und dann nur durch eine sehr grosse Wassermenge wieder aufgelöst werden kann, welche letztere aber vermieden werden muss, um nicht die Ausscheidung des Weinsteins zu verhindern.

$$\text{c. } \overbrace{MgOClO^5}^{\text{chlorsaure Magnesia}} + \overbrace{BaOHO8HO}^{\text{krystallisirtes Barythydrat}} + \text{Wasser} = \overbrace{MgOHO}^{\text{Magnesiahydrat}} + \overbrace{BaOClO^5,HO}^{\text{chlorsaurer Baryt}} + \text{Wasser}.$$

Der chlorsaure Baryt krystallisirt unter Lichtentwickelung in wasserhellen, vierseitigen Säulen mit bald schiefer, bald gerader Endfläche (2- und 1gliedrig, welche 6 % Wasser enthalten, in Wasser reichlich, in Weingeist weniger löslich sind. In der Hitze entwickelt er Sauerstoff und hinterlässt Chlorbaryum; mit verbrennlichen Körpern verpufft er heftig; mit $^1/_4$ Schwefel vorsichtig gemengt und erhitzt, verpufft er mit schönem smaragdgrünen Lichte.

Essigsaurer Baryt.

§ 251. 7. Essigsaurer Baryt, *Baryta acetica*, $= BaO\bar{A}c = 127{,}5$. Kohlensaurer Baryt wird mit heissem destillirten Wasser zum dünnen Brei angerührt und allmälig verdünnte Essigsäure (concentrirter Essig) bis zum schwachen Vorwalten der Säure zugesetzt. Man lässt die Mischung noch einige Zeit hindurch an einem warmen Orte stehen, giesst dann das Ganze in ein Filter und concentrirt das Filtrat durch Verdunsten. Wenn man die concentrirte heisse Lösung an einem lauwarmen Orte krystallisiren lässt, so enthalten die Krystalle 1 Aequiv. ($6^1/_3$ %) Krystallwasser; setzt man dagegen die weniger concentrirte Lösung einer Temperatur von 0° aus, so erhält man wasserhelle säulenförmige Krystalle mit 3 Aeq. (17 %) Krystallwasser. Bei einer Temperatur von 100° C. wird das Salz wasserfrei; in solchem Zustande der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt es grösstentheils in kohlensauren Baryt und Aceton. Der essigsaure Baryt ist in Wasser sehr löslich, viel weniger in Weingeist; die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch, wird durch Eisenchloridlösung roth gefärbt, aber nicht gefällt, ebenso auch nicht durch Schwefelwasserstoffwasser, giebt auch bei grösster Verdünnung mit verdünnter Schwefelsäure sogleich einen weissen Niederschlag.

21. Strontium.

$Sr = 43{,}84.$

(Strontium.)

Strontium.

§ 252. Strontium ist die metallische Grundlage der Strontianerde, welche 1790 und 1793 von Crawford, Klaproth und Hope als eigenthümlicher Bestandtheil des Strontianits (wesentlich kohlensaurer Strontian), eines bei Strontian in Schottland vorkommenden und nach diesem seinem Fundorte benannten Minerals, entdeckt wurde. Das Strontiummetall selbst ist erst in neuester Zeit von Matthiessen nach Bunsen's Anleitung aus der feurig-flüssigen Chlorverbindung durch Elektrolyse rein dargestellt worden. Es ist goldgelb, etwas über $2^1/_2$ mal schwerer als Wasser, schmilzt erst in der Rothglühhitze, wird vom Wasser mit Heftigkeit zu Strontiumoxydhydrat oxydirt, von concentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen.

Ueberführung des schwefelsauren Strontians in lösliche Salze.

Als Material zur Darstellung des Strontiumoxyds und anderer Strontiumver-bindungen dient theils der natürlich vorkommende kohlensaure Strontian, theils das schwefelsaure Mineral, gewöhnlich Coelestin genannt, wegen der bläulichen Farbe, die er zuweilen besitzt. Schwefelsaurer Strontian im fein gepulverten Zustande mit dem gleichen Gewichte trockenen kohlensauren Natrons zusammen-geschmolzen, erleidet eine vollständige Zersetzung (Unterschied vom schwefelsauren Baryt, zu dessen Zerlegung eine weit grössere Menge kohlensaures Alkali erfor-dert wird). Es entstehen schwefelsaures Natron und kohlensaurer Strontian. Durch Behandlung mit Wasser kann ersteres ausgezogen und darauf durch Salz- oder Salpetersäure der letztere aufgelöst und in salz- oder salpetersaures Salz überge-führt werden. Auch auf nassem Wege wird der schwefelsaure Strontian durch kohlensaure Alkalien, selbst durch kohlensaures Ammoniak (in der Kälte) zer-setzt, was beim schwefelsauren Baryt viel schwieriger oder gar nicht der Fall ist (vgl. S. 476). Der schwefelsaure Strontian kann ausserdem auch in gleicher Weise wie der Schwerspath durch Glühen mit Kohle in Schwefelstrontium über-geführt und aus diesem auf nassem Wege durch Behandlung mit Kupferhammer-schlage, kohlensaurem Ammoniumoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure, chlorsaurer Magnesia beliebig Strontianhydrat, kohlensaurer, salz-saurer, salpetersaurer, essigsaurer und chlorsaurer Strontian hergestellt werden.

Verhalten der Strontiansalze gegen Reagentien.

Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Strontiumverbindungen wird weder durch Schwefelwasserstoff allein, noch durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak, wohl aber durch kohlensaures Ammoniak, ebenso durch kleesaures Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure und Gypslösung (Unterschied von den Cal-ciumverbindungen) gefällt. Der schwefelsaure Niederschlag ist in Wasser weit löslicher (1 : 7000 bei reinem Wasser, 1 : 12000 bei schwefelsäurehaltigem Was-ser, Fresenius) als der entsprechende Barytniederschlag, daher entsteht derselbe auch nicht sogleich, wenn die Lösung sehr verdünnt, oder auch gar nicht, wenn sie vorher mit einer Auflösung von viel Kochsalz versetzt worden. Dagegen wird durch Zusatz von Weingeist die Empfindlichkeit sehr gesteigert. Der oxal-saure Niederschlag ist in Wasser und freier Essigsäure fast ebenso wenig löslich wie der oxalsaure Kalk, denn er bedarf von ersterem mehr denn das 12000fache zur Lösung. Ammoniaksalze vermehren jedoch die Löslichkeit sehr, was mit dem kleesauren Kalk nicht der Fall ist. — Durch Kalium-Eisencyanür, Kiesel-Fluor-wasserstoffsäure, zweifach-chromsaures Kali und unterschwefeligsaures Natron werden die in Wasser löslichen Strontiumverbindungen auch bei ziemlicher Con-centration weder gefällt noch getrübt (weiterer Unterschied vom Baryum).

Erkennung der unlöslichen Strontiansalze.

Die in Wasser unlöslichen Strontiansalze sind mit Ausnahme des schwefel-sauren Salzes in verdünnter Salz- und Salpetersäure löslich, und auch in diesen Lösungen kann durch verdünnte Schwefelsäure der Strontian erkannt werden. Um in in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslichen Strontiansalzen, so daher im schwefelsauren Strontian, den Strontian zu erkennen, mischt man etwas davon mit kohlensaurem Natron und dicken Gummischleim, schmilzt eine Probe von der Mischung auf dem Oehre des Platindrahts in der Löthrohrflamme, zerreibt die geschmolzene Probe in einem Schälchen mit etwas Wasser, giesst auf ein kleines Filter, süsst das Filter zunächst mit destillirtem Wasser, dann mit wenig verdünn-ter Salzsäure aus, lässt das letzte Filtrat eintrocknen, nimmt den Rückstand mit etwas Weingeist auf und zündet diesen letzteren an — bei Gegenwart von Stron-tian brennt der Weingeist mit schöner purpurrothen Flamme. Diese Eigenschaft des Strontians, die Flamme brennender Körper roth zu färben, wird auch zur Erkennung des Strontiums in seinen Verbindungen auf trockenem Wege vor dem Löthrohre benutzt. Die Gegenwart von Baryt hebt aber diese Reaction des Strontians auf. — Das Spectrum der Strontiumsalze zeichnet sich durch eine helle blaue, sehr helle rothe und eine orangefarbene Linie aus (vgl. S. 472, Fig. g).

Die quantitative Bestimmung des Strontians (SrO = 51,84) geschieht in der Form von schwefelsaurem Strontian = $SrO\,SO^3$ = 91,84, folglich $\frac{91,84}{51,84} = 1,7523$ der Divisor des gewonnenen schwefelsauren Strontians, um die entsprechende Menge reinen Strontians kennen zu lernen.

Aetzstrontian.

§ 253. Das Strontianhydrat krystallisirt aus einer kochend gesättigten Lösung mit 8 Aeq. Wasser, die es aber bei gelindem Erhitzen verliert, wo das

reine Hydrat, SrOHO, zurückbleibt, welches in schwacher Glühhitze schmilzt dabei aber das Hydratwasser nicht abgiebt, wohl aber in höherer. In kochendem Wasser ist das krystallisirte Strontianhydrat reichlich löslich, viel weniger in kaltem ($^1/_{80}$). Letztere Lösung wird Strontianwasser genannt. Sie wird durch Kohlensäure, verdünnte Schwefelsäure (Unterschied vom Kalkwasser), nicht aber durch Kiesel-Fluorwasserstoffsäure (Unterschied vom Barytwasser), durch Gypslösung erst allmälig getrübt.

Kohlensaurer Strontian. Der kohlensaure Strontian, $SrOCO^2$, ist, wenn durch Fällung bereitet ein sehr weisses Pulver, giebt in hoher Temperatur nur schwierig Kohlensäure ab, ohne vorher zu schmelzen, ist in reinem Wasser nur sehr wenig ($^1/_{18045}$) löslich, und noch weniger in solchem, welches freies und kohlensaures Ammoniak enthält. Der Strontianit ist krystallisirt oder krystallinisch, farblos oder durch fremde Einmengungen mannigfaltig schwach gefärbt.

Chlorstrontium. Das Chlorstrontium, gewöhnlich salzsaurer Strontian genannt, = SrCl, ist in Wasser sehr reichlich löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung beim Abkühlen in dünnen Säulen oder Nadeln, welche 6 Aeq. ($40^1/_2$ %) Krystallwasser enthalten. Die wasserleere Verbindung ist in 20 Th. höchst rectificirtem Weingeiste löslich (Unterschied von Chlorbaryum, welches von solchem Weingeiste nur sehr wenig gelöst wird), viel weniger ($^1/_{120}$) in wasserfreiem Weingeiste (Unterschied von Chlorcalcium, welches in solchem Weingeiste sehr löslich ist).

Salpetersaurer Strontian. Der salpetersaure Strontian, $SrONO^5$, krystallisirt aus einer heissen Lösung in wasserfreien Octaëdern, beim Verdunsten einer verdünnten wässerigen Lösung bilden sich jedoch wasserhaltige Krystalle von anderer Form, deren Wassergehalt 4 Aeq. oder $35^1/_2$ % beträgt. Das wasserfreie Salz löst sich in 5 kaltem und $^1/_2$ kochendem Wasser, nicht in höchst rectificirtem Weingeiste (Unterschied von salpetersaurem Kalk). Mit brennbaren Körpern erhitzt, verpufft das Salz mit intensiv rother Flamme, daher die Anwendung in der Feuerwerkerei.

Chlorsaurer Strontian. Chlorsaurer Strontian, $SrOClO^5$, ist in Wasser sehr löslich, weniger in Weingeist. Die wässerige Lösung giebt bei langsamem Verdunsten undeutliche Krystalle, welche 5 Aeq. (30 %) Krystallwasser enthalten und an der Luft rasch zerfliessen.

22. Calcium.

Ca = 20.

(Calcium.)

Vorkommen des Calciums. § 254. Calcium, die metallische Grundlage der Kalkerde, ist im Mineralreiche in grosser Menge verbreitet; es macht als kohlensaures schwefelsaures und phosphorsaures Calciumoxyd den wesentlichen Bestandtheil der so häufig und massig vorhandenen Kalk-, Gyps- und Apatitgesteine aus; in Verbindung mit Fluor stellt es die Flussspathgesteine dar als Chlorcalcium ist es in fast allen nicht alkalischen Quellwässern besonders in den Soolquellen, enthalten. Auch in dem organischen Reiche ist das Calcium sehr verbreitet, indem es als phosphorsaures Calciumoxyd die Hauptmasse des Knochengerüstes der höheren Thiere, als kohlensaures die Hauptmasse der Korallenthiere und der Gehäuse der Schaalthiere ausmacht. Die ersteren entnehmen diese Verbindungen aus ihren vegetabilischen und animalischen Nahrungsmitteln, die letzteren aus dem Wasser worin sie sich durch Vermittelung der Kohlensäure gelöst finden, und durch Umwandelung des im Wasser gelösten schwefelsauren Kalks (Gyps)

Calciummetall. Das Calcium selbst ist erst in neuerer Zeit von Matthiessen nach Bunsen's Anleitung aus der feuerig-flüssigen Chlorverbindung auf elektrolytischem Wege rein abgeschieden worden. Es ist ein hellgelbes Metall

von ausgezeichnetem Glanz, sehr dehnbar, lässt sich schneiden, bohren, feilen und zu sehr feinen Platten aushämmern; das spec. Gew. ist sehr nahe = 1,58. In vollkommen trockener Luft erhält es sich mehrere Tage ohne anzulaufen, in feuchter Luft überzieht es sich bald mit einer grauen Schicht und verwandelt sich nach längerer Zeit ganz in Calciumoxydhydrat. Ueber der Weingeistlampe auf einem dünnen Platinblech erhitzt, schmilzt es in Rothglühhitze und verbrennt mit prachtvollem Glanze. Mit Wasser in Berührung verwandelt es sich unter heftiger Erhitzung und stürmischer Wasserstoffgasentwickelung in Calciumoxydhydrat. Verdünnte Salpetersäure wirkt noch viel heftiger ein, dagegen greift es concentrirteste nicht an.

Calciumoxyd. Das Calciumoxyd, gewöhnlich Kalk oder auch Kalkerde genannt, bildet die Grundlage der Calciumsauerstoffsalze, welche in Bezug auf Farbe und Feuerbeständigkeit (mit Ausnahme des kohlensauren Salzes) den Baryum- und Strontiumsalzen gleichen. In Wasser sind besonders das salpetersaure und das essigsaure Salz, ferner die Haloidsalze sehr löslich, wenig löslich das schwefelsaure Salz (etwa $^1/_{400}$), unlöslich oder sehr wenig löslich die phosphorsaure, kohlensaure, weinsaure, citronsaure und oxalsaure Verbindung, ebenso die Verbindung des Calciums mit Fluor. — **Verhalten der Calciumsalze gegen Reagentien.** Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Calciumsalze wird weder vor noch nach dem Zusatze von Ammoniak durch Schwefelwasserstoff gefällt (Unterschied von den Schwermetallen), ebenso auch nicht durch Ammoniak (Unterschied von Magnesia- und Thonerdesalzen) und bei ziemlicher Verdünnung auch nicht durch Schwefelsäure (Unterschied von den Baryum- und Strontiumsalzen), wohl aber durch kohlensaures (Unterschied von Kalium- und Natriumsalzen) und ganz besonders durch oxalsaures Ammoniak. Der letztere Niederschlag (oxalsaurer Kalk) ist sogar in freier Essigsäure unlöslich und hierdurch überhaupt für die Calciumsalze charakteristisch. Nur Strontiumsalze verhalten sich einigermaassen gleich, doch sind diese durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, welche man hier am besten in der Form von Gypslösung anwendet, von den Calciumsalzen wesentlich unterschieden. Durch Kochen mit einem Ueberschusse von aufgelöstem kohlensauren Kali oder Natron wird der oxalsaure Kalk, wie das entsprechende Baryt- und Strontiansalz, leicht und vollständig zersetzt. — Alle in Wasser unlöslichen Calciumverbindungen werden durch Salzsäure aufgenommen (das Fluorcalcium ist jedoch nur wenig löslich); um in solchen Lösungen den Kalk zu erkennen, versetzt man dieselben mit einer angemessenen Menge aufgelösten essigsauren Natrons, filtrirt, wenn eine Trübung stattgefunden, und setzt dann oxalsaures Ammoniak in Auflösung hinzu. Es entsteht bald oder nach kurzer Weile ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk, während dagegen verdünnte Schwefelsäure die Mischung ungetrübt lässt. — **Verhalten vor dem Löthrohre.** Vor dem Löthrohre verhalten sich Calciumsalze den Strontiumsalzen etwas ähnlich und färben, wie letztere, die äussere Flamme roth, obwohl weniger intensiv und mehr gelbroth; sie unterscheiden sich pyrochemisch ausserdem von den Baryum- und Strontiumverbindungen noch dadurch, dass sie vor dem Löthrohre auf Platinblech mit Soda erhitzt nicht, wie letztere, zu einer klaren durchsichtigen Masse zusammenschmelzen, so dass man auf diesem Wege selbst eine geringe Menge von Kalk in Baryt- und Strontiansalzen auffinden kann. Schmilzt man z. B. schwefelsauren Baryt oder Strontian mit dem doppelten Volum von Soda auf Platinblech in der äussern Flamme, so bleibt der Kalk, wenn er in jenen Salzen zugegen ist, auf dem Blech in einzelnen Theilen als unschmelzbare Substanz vertheilt zurück. — Das Spectrum der Calciumsalze ist durch eine helle orangefarbige und eine helle grüne Linie charakterisirt, und zeigt ausserdem noch schwache rothe, gelbe, und eine violette Linie (vgl. S. 472).

Quantitative Bestimmung. Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Calciumoxyd (CaO = 28) zunächst als oxalsaures Salz abgeschieden und dieses dann durch mässiges Glühen in kohlensaures Calciumoxyd ($CaO\,CO^2$ = 50) übergeführt. $\frac{50}{28} = 1{,}786$, folglich giebt jedwede Menge gewonnenen kohlensauren Kalks durch Division mit 1,786 als Quotienten die entsprechende Menge reinen Kalks. Durch Erhitzen bis

ein hat eine mehr oder weniger grauweisse Farbe; der erstere ist leicht rreiblich, der letztere weniger, daher dessen Umwandelung in feines ulver auf gewöhnlichem Wege mit Unannehmlichkeiten verbunden. Man ngeht aber letztere leicht, wenn man den gebrannten Kalk durch Beprengen mit der hierzu erforderlichen Menge Wasser (dem Gewichte ach etwa die kleine Hälfte) zu Staub löscht und das also gewonnene Kalkhydrat dann in einem Tiegel allmälig bis zum schwachen Glühen rhitzt. Das Hydratwasser entweicht und der Kalk bleibt als feines Pulver zurück. In der Löthrohrflamme leuchtet der Kalk blendend weiss, hne zu schmelzen, er schmeckt laugenhaft ätzend, wirkt auf organische Gebilde zerstörend. Ganze Stücke zerfallen an der Luft unter Absorption von Wasser und Kohlensäure allmälig zu Staub (zerfallener Kalk), welcher eine Verbindung von kohlensaurem und hydratischem Kalk ist, daher auch die Anwendung gebrannten Kalks als Austrocknungsmittel. Mit Wasser besprengt, erhitzen sich die Stücke stark, bersten unter knirschendem Geräusche und Ausstossung von Wasserdämpfen, welche mit feinem Kalkstaube vermischt sind (vgl. S. 50), und zerfallen gänzlich zu Pulver, gelöschter Kalk *(Calcaria extincta)*, welcher Kalkhydrat ist. Mehr Wasser verwandelt den gelöschten Kalk in einen mehr oder weniger dünnen weissen Brei (Kalkmilch), und sehr viel Wasser (nahe das 7—800fache) löst ihn endlich vollständig auf, wenn er nämlich vollkommen rein und vollständig entkohlensäuert ist. In einer Auflösung von Rohrzucker ist der Kalk in viel reichlicherer Menge löslich, daher eine solche Lösung auch als acidimetrische Flüssigkeit benutzt wird.

Verwandelung des gebrannten Kalks in Pulver.

Gelöschter Kalk.

Man erkennt den gebrannten Kalk als solchen an dem so eben beschriebenen Verhalten zu Wasser, der alkalischen Reaction der milchigen Flüssigkeit, ferner n der Unschmelzbarkeit beim Erhitzen einer kleinen Probe auf dem Platindraht der Löthrohrflamme und dem dabei sich entwickelnden blendend weissen Lichte. r ist um so reiner, je weniger ungelöst zurückbleibt, wenn er fein zerrieben it concentrirter Essig- oder stark verdünnter Salzsäure in Uebermaass digerirt wird, und je geringeres Aufbrausen dabei stattfindet.

---

§ 256. Kalkwasser. Die Auflösung des Kalkhydrats in Wasser ist unter dem Namen Kalkwasser (*Aqua Calcis s. Calcariae, Calcaria soluta*) officinell, und wird am besten auf die Weise bereitet, dass man etwa 1 Pfund frisch gebrannten Kalk in einem irdenen Topf mit soviel Wasser übergiesst, dass dieses darüber steht, den Topf bedeckt und bei Seite stellt, bis der Kalk vollständig zu einem gleichmässigen dicken Brei zerfallen ist. Man fügt hierauf unter Umrühren mit einem eisernen Spatel noch 30—40 Pfund Wasser zu, giesst nach kurzer Weile die milchigte Flüssigkeit von dem gröbern Bodensatze in eine passende grosse Flasche ab, verschliesst diese mit einem gut schliessenden Pfropfen und stellt sie zum Abklären bei Seite. Nach 12—24 Stunden lässt man mittelst eines Hebers die klare Flüssigkeit in das Standgefäss abfliessen. Auf den Bodensatz in der Flasche giesst man eine neue Portion Wasser auf, schüttelt um und setzt bei Seite, bis der Inhalt des Vorrathgefässes verbraucht ist. Das Aufgiessen des frischen Wassers kann in ähnlicher Weise noch mehrere Male wiederholt werden. Endlich wird die Flasche vollständig entleert und wie zuvor mit frischer Kalkmilch gefüllt. — Man unterschied früher *Aqua Calcis prima, secunda* und *tertia*, worunter man die verschiedenen Auslaugeflüssigkeiten verstand, welche durch successives Uebergiessen des Kalks mit neuen Portionen Wasser, nachdem man die vorhergehenden abgelassen hatte, gewonnen wurden. Das dritte Kalkwasser wurde als milder in seinen Wirkungen vorzugsweise benutzt. Durch Kuhlmann ist zuerst nachgewiesen worden, dass diese Unterscheidung keineswegs unbegründet ist, besonders wenn der zur Bereitung des Kalkwassers benutzte gebrannte Kalk, wie es gewöhnlich der Fall ist, nicht aus reinem Kalkspath oder

Kalkwasser.

Marmor, sondern aus thonigem Kalksteine gewonnen worden. Dieser letztere enthält durch seinen Thongehalt stets grössere oder geringere Mengen von kieselsaurem Kali, welches in der Hitze vom Kalk aufgeschlossen und zersetzt wird, so dass bei der Einwirkung des Wassers das Kali als kaustisches Kali gelöst wird, das natürlicherweise in die ersten Auslaugeflüssigkeiten übergeht und deren Alkalität erhöht.

Eigenschaften des Kalkwassers.

Das Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, schmeckt laugenhaft, bräunt Curcumapapier und bläut rothes Lackmuspapier. Es enthält $^1/_{800}$ bis $^1/_{700}$ Kalk gelöst und trübt sich beim Erwärmen, indem ein Theil des aufgelösten Kalkhydrats krystallinisch sich ausscheidet, da es in heissem Wasser weniger (etwa halb so viel) löslich ist, als in kaltem. Dem Zutritte der Luft blossgegeben, absorbirt es Kohlensäure und es scheidet sich kohlensaurer Kalk, welcher die Wandungen des Gefässes überzieht, ab; es muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, welche am besten durch Korkstöpsel, die mit Paraffin getränkt sind, verschlossen werden. Zu Flüssigkeiten, welche freie oder gebundene Kohlensäure, freie Arsen- oder arsenige Säure, freie Phosphorsäure, Klee-, Wein- und Traubensäure enthalten, in Uebermaass zugesetzt, veranlasst Kalkwasser Niederschläge, welche Verbindungen von Kalk mit der betreffenden Säure sind und sich mehr oder weniger in überschüssiger Säure lösen. — Aus Flüssigkeiten, welche Talk- und Thonerde oder irgend ein basisches Schwermetalloxyd aufgelöst enthalten, schlägt es diese in Folge der grösseren Basicität des Kalks nieder, und die Flüssigkeit enthält dann Kalksalz in Auflösung. Unterhalb einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten gelassen, setzt es kleine Krystalle von reinem Kalkhydrat ab.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Kalkwasser als solches speciell an der alkalischen Reaction, an der Trübung, welche es beim Einblasen von Luft aus den Lungen erleidet, und dem Verschwinden dieser Trübung beim Zusatze von etwas verdünnter Schwefelsäure (Unterschied vom Baryt- und Strontianwasser). Es besitzt die hinreichende Concentration, wenn beim Erwärmen einer Probe in einem Reagircylinder die Wandungen des letzteren mit einem weissen Absatze sich beschlagen (hinsichtlich der Prüfung auf Kaligehalt vgl. Prüfung chemischer Arzneimittel 3. S. 72).

2. Kohlensaurer Kalk.

$CaO\,CO^2 = 50.$

(Kohlensaures Calciumoxyd. *Calcaria carbonica, Carbonas calcicus.*)

Kohlensaurer Kalk.

§ 257. Der **kohlensaure Kalk** kommt in der Natur in grosser Menge unter verschiedenen Formen und in verschiedener Reinheit vor; er krystallisirt in Formen, welche ein stumpfes Rhomboëder (3- und 3gliederig) oder eine gerade rkombische Säule (2- und 2gliederig) zur Grundform haben. Den ersteren, bei weitem der häufigste, nennt man **Kalkspath**, den letzteren **Arragonit**. Beide sind auf nassem Wege, und zwar der erste bei gewöhnlicher Temperatur, der letztere in der Wärme entstanden, doch sind beide wasserleer, aber in der Dichtigkeit verschieden (das spec. Gew. des Kalkspaths ist wenig über 2,7, das des Arragonits nahe an 2,95). Ferner kommt der kohlensaure Kalk häufig auch körnig-krystallinisch vor (Marmor, Tropfstein), erdig (Kreide) und dicht (Kalkstein); letzterer enthält die meisten fremden Einmengungen (Thon, kohlensaure Magnesia, Eisen- und Manganoxydhydrat). Endlich macht kohlensaurer Kalk auch den Hauptbestandtheil vieler thierischer Theile, so der Korallen, Austerschaalen, Muschelschaalen, Eierschaalen, Krebssteine u. s. w. aus, und in der That soll auch der arzneilich angewandte kohlensaure Kalk von Austerschaalen hergenommen werden, welche zu diesem Behufe mit Wasser abgekocht, mit Bürsten von den Unreinigkeiten

Animalischer kohlensaurer Kalk.

befreit, dann gut abgewaschen, getrocknet und schliesslich in feines Pulver verwandelt werden sollen. Sie führen dann den Namen *Conchae praeparatae*, und enthalten also gereinigt durchschnittlich 98 % kohlensauren Kalk mit Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Alkali; das Uebrige wird wesentlich von einem in Essigsäure und verdünnter Kalilauge unlöslichen stickstoffhaltigen organischen Bindemittel (Conchiolin) ausgemacht.

Auf chemischem Wege erhält man chemisch reinen kohlensauren Kalk durch Fällung einer Auflösung von reinem salpetersauren Kalk mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, zu welcher man eben so viel Salmiakgeist zugesetzt, als festes Salz aufgelöst worden. Der Niederschlag, welcher anfangs amorph und voluminös erscheint, fällt nach einiger Zeit zusammen, wird krystallinisch und dichter; er wird auf einem Seihetuche gesammelt, mit destillirtem Wasser vollständig ausgesüsst, endlich bei etwa 200° C. getrocknet. So bereitet ist der kohlensaure Kalk ein blendend weisses Pulver, dessen kleinste Theilchen unter dem Mikroskop betrachtet die rhomboëdrische Kalkspathform darbieten. In reinem Wasser ist derselbe nur sehr wenig löslich (kaum $^1/_{10000}$), noch viel weniger in Wasser, welches freies und kohlensaures Ammoniak enthält, reichlicher dagegen in Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammoniumoxyd. Am reichlichsten wird er von kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen, und zwar lösen nach den Untersuchungen von Lassaigne 1136 Th. bei + 10° C. mit Kohlensäuregas gesättigtes Wasser 1 Th. kohlensauren Kalk auf. Chemisch-reiner kohlensaurer Kalk.

Alles Quellwasser enthält daher auch in Folge des nie fehlenden Gehalts an freier Kohlensäure eine diesem Gehalt entsprechende Menge kohlensauren Kalk gelöst. Wird solches Wasser zur Trockene verdunsten gelassen und der Rückstand mit destillirtem Wasser behandelt, so bleibt der kohlensaure Kalk nebst etwas kohlensaurer Magnesia, Eisenoxyd und Kieselsäure ungelöst zurück. Verdünnte Essigsäure nimmt die beiden ersteren auf; aus dieser Lösung kann dann der Kalk mittelst Kleesäure niedergeschlagen werden, während die Magnesia nicht gefällt wird.

Durch mässige Glühhitze wird der kohlensaure Kalk in Kalk und Kohlensäure zersetzt (Unterschied vom kohlensauren Baryt und Strontian), und es beruht darauf der Vorgang beim Kalkbrennen. Die Entkohlensäuerung des kohlensauren Kalks wird besonders befördert, wenn während der Erhitzung feuchte Luft oder Wasserdampf darüber strömen gelassen wird. Auf diese Erfahrung gründet sich denn auch der Vorschlag von Borsarelli, bei Bereitung von reinem Aetzkalk im Kleinen die dazu zu verwendenden Marmorbruchstücke in einen Tiegel zu füllen, durch dessen Boden ein 1 Zoll weites Loch gemacht ist, und diesen nun in einem gut ziehenden Windofen mit einem Wasser enthaltenden Gefässe unterhalb des Rostes der Glühhitze auszusetzen. Die Entkohlensäuerung soll bei diesem Verfahren kaum $1^1/_2$ stündiges Glühen erfordern.

Man erkennt den kohlensauren Kalk als solchen auf trockenem Wege an dem blendend weissen Lichtscheine, welchen er beim Erhitzen auf Kohle oder Platindrahte entwickelt, und der stark alkalischen Reaction des nachträglich mit Wasser befeuchteten Rückstandes; auf nassem Wege an der unter Aufbrausen erfolgenden Auflösung in verdünnter Essigsäure, dem Ungetrübtbleiben der Auflösung durch Gypswasser und der starken Trübung durch eine Auflösung von Kleesäure. Die Reinheit bedingt ausserdem völlige Unveränderlichkeit der Auf- Erkennung und Prüfung.

lösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser sowohl vor als nach dem Zusatz von reinem Aetzammoniak.

Prüfung des kohlensauren Kalks.

Der animalische kohlensaure Kalk, so die präparirten Austernschaalen, entspricht allerdings diesen Anforderungen nicht ganz. Die Lösung in Essigsäure oder verdünnter Salzsäure geht niemals ganz vollständig vor sich, immer bleibt eine geringe Menge organischer Substanz zurück; die filtrirte Flüssigkeit muss allerdings beim Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser ebenfalls durchaus ungetrübt bleiben, doch entsteht bei nachherigem Zufügen von Aetzammoniak immer eine geringe weissliche oder grünliche Trübung (von nie fehlenden Spuren phosphorsauren Kalks und Eisens herrührend). Ein reichlicher Niederschlag verräth ein thierisches Kalksalz mit überwiegendem phosphorsauren Kalk (z. B. Knochen- oder Hornasche, *Cornu Cervi ppt.*). Das Pulver der Austernschaalen (*Conchae ppt.*) erscheint unter dem Mikroskope als perlmutterglänzende Flitterchen von durchaus unregelmässigen Umrissen und sehr verschiedener Grösse, prächtig irisirend und bei einem gewissen Einfalle des Lichts besonders blau und grün schillernd (Schlossberger). Die sogenannten präparirten Austernschaalen des Handels sind aber häufig nur präparirte und geschlemmte Kreide, welche übrigens, wenn sie sonst rein, den arzneilichen Anforderungen (leichte und schnelle Resorbirbarkeit) vielleicht besser entsprechen dürfte als die ersteren. Ist doch auch die Kreide grossentheils thierischen Ursprungs, da sie, wie von Ehrenberg nachgewiesen, fast immer aus den Ueberresten der kalkigen Gehäuse mikroskopischer Thierchen besteht, daher auch bei deren Behandlung mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure ein kieseliger Rückstand verbleibt.

3. Phosphorsaurer Kalk.

Phosphorsaurer Kalk.

§ 258. Der ehemals unter der Form von weissgebranntem Hirschhorn (*Cornu Cervi ustum praeparatum*) officinelle animalische phosphorsaure Kalk, und ebenso auch die geschlemmte und ausgewaschene sogenannte Knochenerde oder Knochenasche (*Ossa ad albedinem usta praeparata*) bestehen im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk ($3\,CaO, cPO^5$) mit geringem Gehalt an kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Magnesia und noch geringerem Gehalte an Fluorcalcium. Die Knochenerde wird in chemischen Werkstätten wesentlich zur Ausscheidung von Phosphorsäure, behufs deren Verwendung zur Gewinnung phosphorsauren Natrons und Phosphors selbst, verwendet. Zur unmittelbaren medicinischen Anwendung benutzt man am zweckmässigsten das künstlich dargestellte reine Salz (*Calcaria phosphorica medicinalis*), wovon man übrigens zwei Arten unterscheidet, nämlich: α) $3\,CaO, c\,PO^5 + Aq.$ und β) $HO\,2\,CaO, cPO^5 + Aq.$ Letzterer dürfte in arzneilicher Beziehung den Vorzug verdienen.

Die Verbindung α, welche eben im wasserleeren Zustande den Hauptbestandtheil der Knochenerde ausmacht, wird rein gewonnen, indem man eine filtrirte Lösung von 1 Gewichtsth. geschmolzenem Chlorcalcium zunächst mit 1 Gewichtsth. Salmiakgeist versetzt, die Mischung, wenn nöthig, nochmals rasch filtrirt und dann eine Auflösung von 2 Gewichtsth. officinellen phosphorsauren Natrons in der achtfachen Menge Wasser hinzugefügt. Der entstandene gelatinöse Niederschlag wird auf einem Seihetuche gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und zerrieben. Er stellt dann ein weisses erdiges Pulver dar, woran auch mit dem bewaffneten Auge nichts Krystallinisches wahrgenommen werden kann, färbt sich sowohl vor als nach dem Glühen auf Platinblech beim Uebergiessen mit Höllensteinlösung schön dottergelb.

Um die Verbindung β zu erhalten, löst man fein gepulverte weiss gebrannte Knochen in mit der doppelten Menge Wasser verdünnter officineller Salzsäure bis zur Sättigung auf (auf 5 Th. officineller Salzsäure wird man 2 Th. Knochenpulver bedürfen), filtrirt und vermischt das Filtrat mit einer Lösung von doppelt so viel officinellem phosphorsauren Natron, als man Knochenerde verbraucht hat, in der achtfachen Wassermenge. Man sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuche,

üscht gut aus und lässt dann auf Thonplatten an einem warmen Orte trocken werden. Es stellt ein aus zarten weissen Blättchen bestehendes Pulver dar, welches beim Uebergiessen mit einer verdünnten Höllensteinlösung, wie das vorhergehende sich gelb färbt, nach dem Glühen auf Platinblech aber diese Reaction nicht mehr zeigt, da es hierdurch in zweibasisch-phosphorsauren (pyrophosphorsauren) Kalk ($2CaO, bPO^5$) übergeführt worden, welcher mit Silberoxydlösung weisses pyrophosphorsaures Silberoxyd giebt.

Beide Arten von dreibasisch-phosphorsaurem Kalk sind in Wasser unlöslich, doch wird das Salz β durch anhaltendes Kochen mit Wasser mehr oder weniger vollständig in ungelöst bleibenden $3CaO, cPO^5$ und in die saure Verbindung, $CaO\,2HO, cPO^5$, welche in Lösung übergeht, zersetzt. In mässig verdünnte erwärmte officinelle Salpetersäure allmälig eingetragen, sind beide Arten leicht und vollständig und ohne Aufbrausen löslich (gebrannte Knochen brausen dabei etwas auf). Die Lösung erleidet durch Gypslösung keine Trübung (Abwesenheit von Baryt- und Strontiansalzen), und wird dieselbe mit einer Auflösung von essigsaurem Natron versetzt und darauf, wenn nöthig, filtrirt, so muss das Filtrat beim Zusatze von gutem Schwefelwasserstoffwasser durchaus unverändert bleiben (Abwesenheit von Schwermetallen), durch Kleesäurelösung aber reichlich weiss gefällt werden (Nachweis des Kalks). Die Phosphorsäure in beiden Salzen ergiebt sich aus dem oben angegebenen Verhalten gegen Höllensteinlösung, kann aber auch in der salpetersauren Lösung sowohl durch molybdänsaures Ammoniak, als auch durch eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd-Ammoniak erkannt werden (vgl. § 157).

4. Unterphosphorigsaurer Kalk.

$$CaO\,2HO, PO = 85.$$

(Calcaria hypophosphorosa, Hypophosphis calcicus.)

§ 259. Man bereitet sich zunächst fein zertheilten Phosphor, entweder nach der Methode von Böttger (vgl. S. 149) oder, für gegenwärtigen Zweck noch besser, indem man in ein Glas mit etwas starken Wandungen und von solchem räumlichen Inhalt, dass es von den aufzunehmenden Substanzen nur zur Hälfte angefüllt wird, 1 Gewichtsth. Phosphor, 2 Gewichtsth. Glas- oder Quarzpulver, wovon der Staub abgesiebt, und 3 Gewichtsth. Wasser giebt, das Glas dann durch behutsames Eintauchen in warmes Wasser bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt, hierauf gut verkorkt und nun bis zum völligen Erkalten stark schüttelt. Man entleert hierauf das Glas vorsichtig in eine mehr tiefe als weite Porcellanschaale, giesst das überstehende Wasser zum grossen Theile ab und trägt in den Rest so viel zu Staub gelöschten frisch gebrannten Marmor ein, als erforderlich, um unter Umrühren mit einem Porcellanspatel einen dickflüssigen Brei zu erzeugen, jedenfalls aber dem Gewichte nach das Doppelte und darüber vom angewandten Phosphor. Man lässt die Schaale an einem abgesonderten, aber offenen Orte unter zuweiligem Umrühren so lange stehen, als noch beim Umrühren Blasen von alsbald sich entzündendem Phosphorwasserstoffgas hervorbrechen. Die Einwirkung dauert viele Tage, kann aber durch Erwärmung der Schaale und ihres Inhalts bis höchstens 40° C., damit die Phosphortheilchen nicht schmelzen, zusammenfliessen und zu Boden sinken, bedeutend beschleunigt werden. Der hierbei die Bildung von unterphosphorigsaurem Salze bedingende Vorgang entspricht nachstehender Gleichung: **Unterphosphorigsaurer Kalk.**

$$3CaOHO + 4P + 6HO = PH^3 + 3(CaO\,2HO, PO).$$

Gleichzeitig entsteht aber auch etwas phosphorigsaures Salz.

Man verdünnt schliesslich die Masse mit Wasser, giesst auf ein Filter und süsst den Rückstand im Filter wiederholt mit reinem Wasser aus. Man lässt hierauf Kohlensäuregas in das Filtrat einströmen, um den vorhandenen freien Kalk auszufällen, lässt dann eine Zeit lang in gelinder Wärme verdunsten und filtrirt abermals von dem abgese[illegible]nen kohlensauren Kalk ab. Man lässt end-

lich zur Krystallisation verdunsten, zuerst in gelinder Wärme, dann unter einer Glocke neben concentrirter Schwefelsäure.

Der unterphosphorigsaure Kalk krystallisirt in kleinen durchsichtigen luftbeständigen schiefen sechsseitigen Säulen, welche kein Krystallwasser enthalten, farb- und geruchlos sind und in 6 Th. Wasser sich lösen, nicht in Weingeist. Die Lösung schmeckt etwas bitter, wird nach vorgängiger starker Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt, wohl aber durch aufgelöste Kleesäure und durch Höllensteinlösung. Der letztere Niederschlag ist anfangs weiss (unterphosphorigsaures Silberoxyd), wird aber bald schwarz durch Umwandelung in metallisches Silber und Phosphorsilber. Ausser an diesen Reactionen ist der unterphosphorigsaure Kalk auch erkenntlich an dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Probircylinder über der Weingeistflamme — unter Verknistern wird das Salz zersetzt, es giebt entzündliche phosphorische Dämpfe aus und hinterlässt einen Rückstand, welcher nach dem Erkalten gelbröthlich gefärbt erscheint und aus pyrophosphorsaurem Kalk und wenig rothem Phosphor besteht, nämlich:

$$2(CaO2HO,PO) = (2CaO,bPO^5) + HO + PH^3.$$

Der rothe Phosphor rührt von der Zersetzung eines Theils des Phosphorwasserstoffs durch die Hitze her und bleibt beim Aufnehmen dieses Rückstandes durch Salzsäure zurück.

Das nach der ersten Filtration im Filter zurückgebliebene Gemenge aus überschüssigem Kalk, Glaspulver und etwas Phosphor wird nach Durchstechung des Filters in das Schüttelgefäss zurückgespült und allmälig rohe Salzsäure bis zur sauren Reaction zugegeben, wodurch der Kalk gelöst wird. Man giesst die Lösung ab, spült den Rückstand durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Abgiessen aus, bis alle saure Reaction verschwunden, verschliesst dann das Glas und bewahrt es nebst Inhalt zur nächsten Operation auf.

5. Schwefelsaurer Kalk.

$CaOSO^3 = 68$ und $CaOSO^32HO = 86$.

(*Calcaria sulfurica. Sulfas calcicus.*)

Schwefelsaurer Kalk.

§ 260. Der **schwefelsaure Kalk** kommt im Mineralreiche in verschiedenen Zuständen und Formen vor, so wasserleer, obwohl nicht sehr häufig, und führt in solchem Zustande im Mineralsysteme den Namen **Anhydrit**, viel häufiger aber wasserhaltig, und wird dann **Gyps** genannt. Der Gyps findet sich entweder krystallinisch (Gypsspath, Marienglas, Fraueneis), oder körnig - krystallisirt (Gypsstein, Alabaster) vor. Im reinsten Zustande ist er vollkommen weiss und enthält in 100 Theilen 32,56 Kalk, 46,51 Schwefelsäure und 20,93 Wasser. Das Wasser ist theils als Krystallwasser, theils als salinisches Wasser darin enthalten. Das erstere entweicht schon bei einer Temperatur innerhalb 100 und 120° C., das letztere kann nur durch eine allmälige Erhitzung bis zu 250° C. vollständig entfernt werden. Solchen entwässerten Gyps nennt man **gebrannten Gyps**. Er hat die Eigenschaft, mit Wasser zu einem Brei angerührt, das verlorene Wasser allmälig wieder aufzunehmen, sich dabei auszudehnen und mehr oder weniger schnell zu einer festen Masse zu erhärten. Es beruht hierauf die vielfache Anwendung des gebrannten

Gebrannter Gyps.

Gypses zur Darstellung von Formen, Abgüssen, Mörtel, Kitt u. s. w. Wird der Gyps weit über die zu seiner Entwässerung nöthige Temperatur erhitzt, so schmilzt er und nimmt beim Erkalten die krystallinische Structur des Anhydrits an und ist nun nicht mehr fähig, in Berührung mit Wasser letzteres aufzunehmen und damit zu erhärten. Man nennt solchen überhitzten Gyps **todtgebrannt**. Mit Kohle geglüht wird der Gyps zu Schwefelcalcium desoxydirt.

Der Gyps bedarf nahehin 400 Th. reines Wasser zur Lösung, und zwar ist die Löslichkeit bei 35° C. am grössten, darüber und darunter etwas geringer. In salzsäure- und salpetersäurehaltigem Wasser ist er in etwas grösserer Menge löslich, ebenso auch in kochsalzhaltigem Wasser. In Weingeist ist er nur sehr wenig löslich. Durch Auflösungen von kohlensauren Alkalien, selbst kohlensaurem Ammoniumoxyd wird er schon in der Kälte, rascher in der Wärme vollständig zersetzt. Es entsteht schwefelsaures Alkali und kohlensaurer Kalk. Dagegen wird kohlensaurer Kalk durch Kochen mit Auflösungen von schwefelsauren Alkalien nicht in schwefelsauren Kalk übergeführt (Unterschied von kohlensaurem Baryt). **Auflöslichkeit des Gypses.**

Man erkennt den Gyps als solchen leicht, wenn man etwas davon mit Wasser kocht, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat portionweise mit Kleesäure und mit Chlorbaryumlösung prüft. Im ersteren Falle entsteht eine Trübung, welche durch Essigsäure nicht hinweggenommen wird, im zweiten Falle eine Trübung, welche durch Salzsäure nicht verschwindet. **Dessen Erkennung**

6. Unterchlorigsaurer Kalk.

CaOClO.

(*Calcaria hypochlorosa. Hypochloris calcicus.*)

§ 261. Der **unterchlorigsaure Kalk** bildet den wesentlichen Bestandtheil des sogenannten **Chlorkalks** (*Calcaria chlorata*) oder **Bleichkalks** und ist auch nur in dieser Form in Anwendung. Der Chlorkalk wird im Grossen in eigenen Fabriken bereitet, indem man gasförmiges Chlor durch pulveriges Kalkhydrat absorbiren lässt und alle Erwärmung, welche die Bildung von chlorsaurem Kalk (vgl. S. 126) veranlassen würde, möglichst vermeidet. Es findet hierbei eine chemische Wechselwirkung zwischen je 2 Aeq. Chlor und Calciumoxydhydrat statt, so dass 1 Aeq. Chlorcalcium und 1 Aeq. unterchlorigsaurer Kalk entstehen, nämlich: **Chlorkalk.**

$$2CaOHO + 2Cl = CaCl + CaOClO + 2HO.$$

Ein solches Präparat würde gegen 49 % Chlor enthalten. Dieses wird aber niemals erreicht, weil dem Präparat stets mehr oder weniger basisches Chlorcalcium oder vielleicht auch basischer unterchlorigsaurer Kalk beigemengt ist. Der höchste Chlorgehalt, welchen man erzielt, ist 32 %, demnach würden in einem solchen Chlorkalk Calcium, Sauerstoff und Wasser je zu 1 Aeq., das Chlor zu $^1/_2$ Aeq. enthalten sein, oder es ist darin 1 Aeq. unterchlorigsaurer Kalk mit 1 Aeq. vierfach-gewässertem zweifach-basischen Chlorcalcium verbunden (= $CaOClO + CaCl\,2CaO\,4HO$), was in Procenten ausgedrückt 32,0 Chlor, 51,6 Kalk und 16,4 Wasser giebt. Der Chlorkalk des Handels zeigt aber mehrentheils diesen Chlorgehalt nicht, was einerseits daher rührt, dass bei der Fabrikation das Kalkhydrat in einem grösseren Verhältnisse angewandt worden, andererseits

dass im Grossen auch jener Chlorgehalt schwierig und wohl nur mit Hilfe rotirender Vorrichtungen, die nicht in allen Fabriken eingeführt, erzielt, auch nicht immer die Temperatur niedrig genug erhalten werden kann, um einen Verlust an bleichendem Chlor durch Bildung von chlorsaurem Salze zu vermeiden, welches letztere auch bei zu raschem Einströmen des Chlors entsteht, insofern hierdurch bereits gebildetes unterchlorigsaures Salz in Chlorcalcium und chlorsaures Salz übergeführt wird, nämlich:

$$CaOClO + 4CaO + 4Cl = CaOClO^5 + 4CaCl.$$

Eigenschaften des Chlorkalks

Der Chlorkalk ist ein weisses körniges Pulver von schwachem Geruche nach unterchloriger Säure; mit 10 Th. Wasser sorgfältig angerührt, tritt es an dieses die löslichen Gemengtheile, unterchlorigsauren Kalk, Chlorcalcium und etwas Kalkhydrat, ab, während der grösste Theil des letzteren ungelöst zurückbleibt. Der filtrirte wässerige Auszug ist fast farblos, von schwachem Geruche nach unterchloriger Säure und schrumpfendem Geschmack. Rothes Lackmuspapier wird bei der ersten Berührung dadurch gebläut, nach kurzer Zeit aber gebleicht. Säuren, auch die schwächsten, im Ueberschuss angewandt, entwickeln daraus Chlor unter Bildung eines Calciumsalzes, daher auch Chlorkalk unter Beihilfe von Säure dem freien Chlor vollkommen ähnlich bleichend, desinficirend und oxydirend wirkt. Lässt man aber die Säure (Schwefel- oder Salpetersäure) im stark verdünnten Zustande in einem sehr dünnen Strahle und nur in solcher Menge zu der Chlorkalklösung treten, dass sie höchstens den Kalk des unterchlorigsauren Salzes zu neutralisiren vermag, so bleibt das beigemischte Chlorcalcium unzersetzt und nur die unterchlorige Säure wird frei und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Der Einwirkung der Wärme oder auch des directen Sonnenlichtes ausgesetzt, entwickelt eine concentrirte Chlorkalklösung Sauerstoffgas und hält zuletzt nur noch Chlorcalcium und chlorsauren Kalk gelöst, nämlich:

$$5CaOClO = 4CaCl + CaOClO^5 + 4O.$$

Solche Zersetzung kann unter Umständen auch im trocknen Chlorkalk von selbst eintreten, wobei die Gefässe zersprengt und der Inhalt umhergeworfen wird. Ist die Chlorkalklösung verdünnt, so wird beim Erwärmen kein oder nur wenig Sauerstoffgas entwickelt, sondern der unterchlorigsaure Kalk zerfällt geradeauf in Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk, nämlich:

$$3CaOClO = 2CaCl + CaOClO^5$$

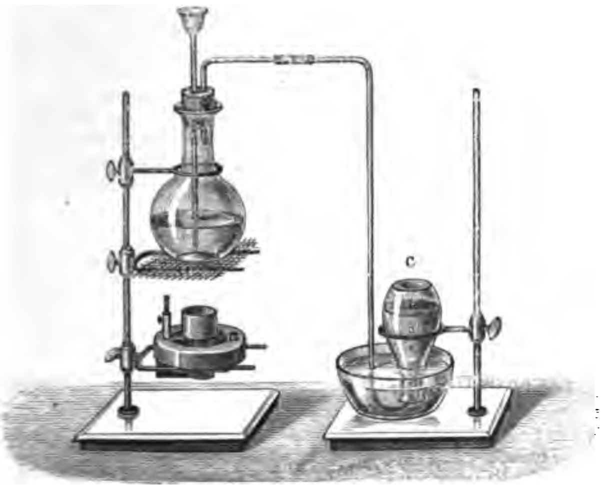
Manganhyperoxyd, Kobalt- und Nickeloxyd, ebenso auch Eisen- und Kupferoxyd, mit Chlorkalklösung zusammengebracht, veranlassen die Entwickelung von Sauerstoffgas, bis nur Chlorcalcium übrig ist. (E. Mitscherlich.)

Erkennung

Am nettesten tritt die Reaction ein bei Anwendung von Kobaltoxyd oder an Zusatz einer sehr kleinen Menge einer Kobaltsalzlösung (insofern aus dieser durch das freie Alkali zunächst Kobaltoxydul abgeschieden wird und dieses schnell in Oxyd übergeht) zu der klaren Chlorkalklösung. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Entwickelung von Sauerstoffgas nur langsam vor sich, in der Wärme dagegen sehr rasch. — Man kann daher dieses Verhalten zur Gewinnung von Sauerstoffgas auf nassem Wege benutzen. Nach vollendeter Operation sammelt sich das Kobaltoxyd am Boden, die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Siedegefäss zur nächsten Operation bei Seite gestellt. Eine Erneuerung des Kobaltzusatzes ist dann überflüssig, und es ist nur nöthig, von Neuem Chlorkalklösung aufzugiessen. Diese stellt man zu diesem Zwecke am besten auf die Art her, dass man besten Chlorkalk in einem Porcellanmörser mit Ausguss mit der zwan

zigfachen Menge Wasser, welches man allmälig zusetzt, auf das genaueste zerreibt, die Milch dann in eine mehr hohe als weite verschliessbare Flasche giesst, absetzen lässt, dann decantirt, damit eine neue Portion Chlorkalk in gleicher Weise behandelt und dies noch einige Male wiederholt. Auf diese Weise gelangt man leicht dahin, sich aus einem gutem Chlorkalk eine Lösung darzustellen, die das 25fache Volum und darüber Sauerstoffgas entwickelt. Zur Ausführung der Ope-

Fig. 124.

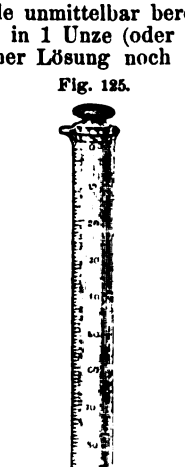


ration bedient man sich am besten eines Setzkolbens, den man bis zu $^3/_4$ anfüllt und über der Weingeistlampe mit untergelegtem Drahtnetze erwärmt (Fig. 124).

Werthbestimmung des Chlorkalks

Die Güte des Chlorkalks, d. h. dessen Gehalt an wirksamem Chlor, ermittelt man folgendermaassen: Man bereitet sich eine Lösung von $15^1/_2$ Gran (oder $15^1/_2$ Decigrmm.) krystallinischem schwefelsauren Eisenoxydul (wie man solches durch Fällung einer mittelst verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile unmittelbar bereiteten wässerigen Lösung des Salzes durch Weingeist erhält) in 1 Unze (oder 30 C.-C.) destillirten Wassers, zu welcher man nach geschehener Lösung noch $^1/_2$ Unze (15 Grmm.) offic. Chlorwasserstoffsäure zufügt. Andererseits wägt man 100 Grane (oder 100 Decigrmm.) von dem zu prüfenden Chlorkalk ab, zerreibt denselben in einem Mörser mit Ausguss sorgfältig mit Wasser, giesst dann die trübe Mischung in ein tarirtes Glas (oder in einen in 100 C.-C. getheilten Messcylinder mit Ausguss, Fig. 125) und spült den Mörser wiederholt mit soviel Wasser nach, dass das Gewicht des Ganzen 1000 Grane betrage (oder dass der Messcylinder bis zum obersten Theilstriche gefüllt sei). Man schüttelt das Ganze wohl unter einander, lässt ein wenig absetzen und fügt nun von dieser Mischung zu der zuerst erwähnten Eisenoxydullösung allmälig und unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe soviel hinzu, als erforderlich ist, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen. Ob dies geschehen, ermittelt man dadurch, dass man von Zeit zu Zeit mittelst des zum Umrühren dienenden Glasstabes etwas von der Mischung mit einem der auf einer Glastafel oder Porcellanplatte vertheilten Tropfen von einer sehr verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanid) zusammenbringt — so lange hierbei noch eine Bläuung eintritt, ist die Oxydation noch unvollendet und es muss von der Chlorkalklösung noch weiter zugesetzt werden.

Fig. 125.



Nachdem die vollständige Oxydation erreicht worden,

b) Man bereitet ein inniges Gemenge aus fein gepulvertem gebrannten Kalk (wie man ihn durch mässiges Glühen von zu Staub gelöschtem Kalk erhält) und halb soviel gepulvertem Schwefel, füllt dieses fest in einen Tiegel ein, bedeckt das Gemenge mit einer dünnen Lage von Kalkpulver, legt einen Deckel auf und erhitzt den Tiegel allmälig von unten nach oben bis zum Glühen. Hierbei wird das Calciumoxyd (Kalk) zu $^3/_4$ in Schwefelcalcium und zu $^1/_4$ in schwefelsauren Kalk verwandelt, nämlich:

$$4CaO + 4S = CaOSO^3 + 3CaS.$$

Man lässt erkalten, nimmt die obere Decke hinweg und verwahrt das Präparat in einem zu verschliessenden Glase.

Das auf trockenem Wege gewonnene Schwefelcalcium ist ein grauweisses (besonders nach dem Verfahren a. wegen kohligen Rückstandes) oder röthlich-weisses Pulver, welches vom Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird, und beim Kochen damit zum Theil in Kalkhydrat und Calciumsulfhydrat (CaS, HS) sich umsetzt. Die Auflösung ist farblos, wird aber allmälig durch Einwirkung der Luft gelblich, reagirt alkalisch, riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff, welcher sich auch beim Eintrocken und beim Zusatze einer Säure daraus entwickelt.

Man erkennt die Kalkschwefelleber am äusseren Ansehen und dem Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren. Mit Wasser geschüttelt und filtrirt muss es ein Filtrat liefern, welches nicht durch Gypslösung, wohl aber durch oxalsaures Ammoniak getrübt wird. Die gute Beschaffenheit bedingt eine möglichst vollständige und von reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas begleitete Auflösung in verdünnter Salzsäure.

Fünffach-Schwefelcalcium. § 264. Wenn bei der *sub* b) beschriebenen Operation die Menge des Schwefels vermehrt wird, so ist das Resultat darum kein anderes. Es entsteht immer nur Einfach-Schwefelcalcium, und der übrige Schwefel verdampft und verbrennt. Werden aber Schwefelcalcium, Schwefel und Wasser anhaltend gekocht, so wird noch eine grosse Menge Schwefel aufgenommen, und die rothgelbe Flüssigkeit enthält nun sehr lösliches Fünffach-Schwefelcalcium (CaS^5). Dieselbe Schwefelungsstufe bildet sich ebenfalls, wenn Kalkmilch mit Schwefel in Ueberschuss anhaltend gekocht wird unter zuweiligem Ersatze des verkochten Wassers, gleichzeitig ist dann aber in der Flüssigkeit unterschwefeligsaurer Kalk enthalten, nämlich:

$$3CaO + 12S + Aq. = 2CaS^5 + CaOS^2O^2,$$

doch zerfällt das letztere Salz während des Kochens zum grössten Theile in unlöslichen schwefeligsauren Kalk und Schwefel (vgl. S. 101).

Rhusma. Leitet man in mit Wasser zu einem dünnen Breie fein zerrührtes Einfach-Schwefelcalcium Schwefelwasserstoffgas ein, so lange es noch absorbirt wird, so geht das erstere zum grössten Theil in Calciumsulfhydrat (CaS, HS) über, welches, wie zuerst Böttger nachgewiesen, ein treffliches Enthaarungsmittel ist und das aus Aetzkalk, Operment und Wasser bereitete sogenannte *Rhusma Turcorum* vollständig ersetzt. Letzteres ist ein Gemenge aus unlöslichem arsenigsauren Kalk und löslichem sulfarsenigsauren Schwefelcalcium, nämlich:

$$6CaO + 2AsS^3 + Aq. = 3CaO, AsO^3 + 3CaS, AsS^3.$$

23. Magnesium.

Mg = 12.

Magnesium. § 265. Das Magnesium oder Magnium ist die metallische Grundlage der Magnesia, deren Eigenthümlichkeit und Verschiedenheit von Kalk zuerst von Black (1755) unzweifelhaft nachgewiesen wurde. Der Ursprung des Namens Magnesia, von welchem der Name des Metalls abge-

...eitet worden, ist unbekannt. Das letztere wurde zuerst von H. Davy 1808 auf elektrochemischem Wege aus dem Oxyde, später von Bussy aus der Chlorverbindung mittelst Kalium, und in neuester Zeit von Bunsen aus derselben feurigflüssigen Verbindung auf elektrolytischem Wege abgeschieden. Gegenwärtig wird es in ziemlich grossen Maassstabe nach einem von Deville und Caron beschriebenen Verfahren durch Zusammenschmelzen von Natrium mit einem Gemenge aus Chlormagnesium, Chlornatrium und Fluorcalcium gewonnen. Es ist silberweiss, metallglänzend und dehnbar, besitzt ein spec. Gew. = 1,74—1,75, schmilzt bei ungefähr 500° C., verdampft in Weissglühhitze, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blendend weissem Lichte zu Magnesiumoxyd (Magnesia); es zersetzt Wasser erst in der Siedehitze, sich in Magnesiumoxydhydrat umwandelnd, welches vom Wasser nur sehr wenig gelöst wird. Das Magnesiumoxyd selbst findet sich im Mineralreiche ziemlich häufig vor, und zwar in Verbindung mit Säuren, so mit Kieselsäure im Speckstein oder Talk (daher der Name Talkerde), im Asbest, Meerschaum, Chrysolith, Serpentin u. v. a., mit Kohlensäure im Magnesit (neutrale kohlensaure Magnesia), Dolomit und Bitterspath (Verbindungen von kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Kalk; überhaupt begleiten sich Magnesia und Kalk in der Natur fast immer, demnach die meisten Kalksteine und Mergelarten auch Magnesia enthalten; magnesiareiche Kalksteine liefern nach dem Brennen sogenannten magern Kalk). Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure verbunden kommt Magnesiumoxyd in den sogenannten Bitterwässern vor, deren bittersalziger Geschmack eben dadurch bedingt wird (daher auch der Name Bittererde). Auch im organischen Reiche fehlt Magnesiumoxyd nicht; in den stärkemehlhaltigen Samen, besonders deren Hülsen, ist es als phosphorsaures Salz enthalten, daher auch dieses letztere nicht selten zur Entstehung von Concrementen im thierischen Körper Veranlassung giebt. Magnesium. Dessen Vorkommen.

§ 266. Das Magnesiumoxyd, MgO, die einzige Sauerstoffverbindung des Magnesiums, bildet die Grundlage der Magnesiasalze, welche an Feuerbeständigkeit den Salzen der alkalischen Erden weit nachstehen, und wovon besonders diejenigen, welche Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure enthalten, in Wasser sehr reichlich löslich sind. Die Lösung ist neutral, wird durch ätzende fixe Alkalien und alkalische Erden vollständig, durch kohlensaure Alkalien in der Kälte unvollständig gefällt, ebenso durch Aetzammoniak. Magnesiumsalze.

Der durch ätzende fixe Alkalien erzeugte Niederschlag ist Magnesiahydrat, der durch kohlensaure fixe Alkalien bewirkte Niederschlag ist wasserhaltige basische kohlensaure Magnesia ($5MgO, HO 4CO^2 + xAq.$). Der fünfte Theil der Kohlensäure wird somit frei und hält einen Theil kohlensaure Magnesia in Lösung. Beim Kochen entweicht diese Kohlensäure und die Fällung ist vollständig. Der Niederschlag wird beim Zusatze von Salmiaklösung wieder gelöst, daher auch keine Fällung eintritt, wenn vorher viel Salmiak (oder überhaupt ein Ammoniumsalz) zugesetzt worden. Auch die Gegenwart von Weinsäure kann zuweilen die Fällung ganz oder theilweise verhindern. Durch kohlensauren Baryt wird nur die schwefelsaure Magnesia bei längerem Kochen der wässerigen Mischung vollständig zersetzt, nicht aber das salpetersaure und das salzsaure Salz.

Beim Zusatze von Salmiakgeist zur neutralen Lösung eines Magnesialzes wird nur die Hälfte der Magnesia als Hydrat gefällt, die andere Hälfte bleibt im Zustande eines durch Ammoniak nicht zersetzbaren Doppelsalzes in Lösung (z. B. $MgO SO^3 + AmO HO = MgO SO^3, AmO SO^3 + MgO HO$). Wird zu der trüben Mischung nachträglich ein Ammoniumsalz, z. B. Salmiak, in hinreichender Menge zugefügt, so geht der Niederschlag wieder in Lösung über, und die Mischung riecht nun stark nach freiem Ammoniak (der Vorgang ist: $MgO HO + 2 AmCl =$

MgCl, AmCl + AmOHO). Enthält die Lösung des Magnesiasalzes erheblich viel freie Säure, so entsteht durch Salmiakgeist gar keine Fällung, denn es bildet sich dann gleich das lösliche und nicht zersetzbare Doppelsalz. Ebenso entsteht auch kein Niederschlag, wenn die Magnesiasalzlösung zwar keine freie Säure, aber viel Ammoniaksalz enthält.

Erkennung der Magnesiumsalze.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak lässt in der Kälte die Lösung der in Wasser löslichen Magnesiasalze ungetrübt (Unterschied von den Salzen der alkalischen Erden, der Thonerde und der meisten Schwermetalloxyde); ebenso negativ verhalten sich Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (weiterer Unterschied von den Salzen der Schwermetalle); dagegen bringt Phosphorsäure und ebenso phosphorsaures Alkali bei vorwaltendem ätzenden und kohlensauren Ammoniak einen Niederschlag hervor, dessen Entstehung weder durch Ammoniumsalze, noch durch Weinsäure verhindert wird. Dieser Niederschlag ist wasserhaltiges dreibasisch-phosphorsaures Ammonium-Magnesiumoxyd (AmO 2MgO, cPO^5 12HO) und seine Entstehung für die Magnesia ganz besonders charakteristisch (Manganoxydulsalze verhalten sich ähnlich); er erfordert von kaltem Wasser 15293 Th. zur Lösung, freies Ammoniak vermindert diese geringe Löslichkeit noch mehr, Salmiak dagegen erhöht dieselbe etwas. Bis 100° C. erhitzt, verliert die Verbindung 10 Aeq. Wasser; durch Glühen wird sie unter Entweichung allen Wassers und von Ammoniak vollständig in zweibasisch-phosphorsaure oder pyrophosphorsaure Magnesia (2MgO, bPO^5 = 111) übergeführt, deren Gewichtsmenge durch 2,775 getheilt als Quotienten die dieser Gewichtsmenge entsprechende Menge Magnesia giebt, denn $\frac{111}{40} = 2{,}775$, folglich $\frac{111}{2{,}775} = 40$.

Die in Wasser unlöslichen Magnesiasalze werden, mit Ausnahme gewisser kieselsaurer Verbindungen, durch Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure zersetzt und gelöst. Durch anhaltendes Kochen mit einer Auflösung von reinem oder kohlensaurem Natron oder Kali werden sie ebenfalls zersetzt, die Säure geht an das Alkali und die Magnesia wird abgeschieden, und kann nun nach vorgängigem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure in der vorbeschriebenen Weise erkannt werden. — Magnesiaverbindungen, welche auf nassem Wege nicht durch Säuren aufgeschlossen werden können, werden auf trocknem Wege zunächst durch Schmelzen entweder mit zweifach-schwefelsaurem Kali (z. B. Spinell, natürliche thonsaure Magnesia) oder mit kohlensaurem Kali-Natron (z. B. Speckstein und ähnliche Mineralien) aufgeschlossen. — Befeuchtet man reine Magnesia oder ein farbloses anorganisch-saures Magnesiasalz mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul und erhitzt dann die Probe durch die Löthrohrflamme stark, so bekommt sie eine blassröthliche Farbe. Diese Reaction ist für die Magnesia ebenfalls charakteristisch, wird aber leicht durch die Gegenwart anderer Basen unwahrnehmbar gemacht. Im Uebrigen ertheilen die Magnesiumsalze der Weingeist- oder Löthrohrflamme keine Färbung; das Spectrum des Magnesiumlichtes ist aber reich an violetten und ultravioletten Strahlen (Roscoë).

Magnesiapräparate von pharmaceutischem Interesse sind folgende:

1. Gebrannte Magnesia.

MgO = 20.

(Magnesiumoxyd. *Magnesia usta. Oxydum magnesicum.*)

Gebrannte Magnesia.

§ 267. Ein mehr hoher als weiter unglasirter Topf wird mit gesiebter kohlensaurer Magnesia, sogenannter weisser Magnesia, fest angefüllt, mit einem passenden Deckel bedeckt, darauf in einem Windofen auf ein mehrere Zoll hohes, als Untersatz dienendes Ziegelstück gestellt, mit glühenden und todten Kohlen umgeben, allmälig bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und dabei so lange erhalten bis eine aus der Mitte genommene Probe, nachdem sie in einem Kelchglase mit Wasser angerührt worden, beim Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure oder beim Eintragen darin kein Aufbrausen mehr wahrnehmen lässt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, nimmt man den Tiegel oder Topf aus dem Feuer heraus

setzt ihn zum Erkalten auf einen vorbereiteten heissen Ziegelstein, und ersetzt ihn in dem Windofen durch einen zweiten, bereits beschickten und erwärmten, und fährt so fort, bis die gewünschte Menge des Präparates angefertigt ist. Letzteres wird nach dem Erkalten in mit Korkstöpseln verschliessbare Gläser gefüllt und aufbewahrt. Es wird zwischen 40 und 43 % von der angewandten weissen Magnesia betragen; das Fortgegangene ist Kohlensäure und Wasser.

Die gebrannte Magnesia ist ein vollkommen weisses, sehr lockeres (besonders wenn die Erhitzung nicht übermässig hoch gesteigert und lang unterhalten worden ist), geruch- und geschmackloses Pulver, nicht schmelzbar, aus 60,29 Magnesia und 39,71 Sauerstoff bestehend, ist in Wasser, besonders heissem, sehr wenig (1 : 55368) löslich, erwärmt sich auch wenig damit, verwandelt sich aber darin allmälig in Hydrat, wodurch rothes Lackmuspapier gebläut wird, absorbirt, in undichten Gefässen aufbewahrt, allmälig Wasser und Kohlensäure. Säuren werden davon vollkommen neutralisirt, und es ist daher die gebrannte Magnesia das zweckmässigste Gegenmittel gegen saure Gifte, und in dieser Beziehung um so wirksamer, je lockerer sie ist; ganz besonders wirksam ist aber eine schon seit längerer Zeit bereitete, daher vorräthig vorhandene Magnesiamilch (1 Th. gebrannte Magnesia mit 15—20 Th. Wasser zerrührt). — Salze, welche Ammoniak, ein organisches Alkali oder ein Schwermetall als Grundlage enthalten, werden auf nassem Wege davon zersetzt. Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht kein Schwefelmagnesium, wohl aber beim Hinüberleiten von Schwefelkohlenstoffdämpfen über glühende Magnesia. Die bei sehr heftigem und anhaltendem Feuer gebrannte Magnesia ist weit dichter und wird von Säuren nur langsam aufgenommen. Noch mehr ist diess der Fall mit der durch Glühen des salpetersauren Salzes gewonnenen Magnesia. Zuweilen erscheint die gebrannte Magnesia in Masse gesehen röthlich gefärbt, diess wird durch einen geringen Gehalt der weissen Magnesia an kohlensaurem Manganoxydul, welches während des Glühens in rothes Manganoxyd übergegangen ist, veranlasst. Letzteres bleibt bei der Digestion mit conc. Essig zurück. *Eigenschaften.*

Man erkennt die gebrannte Magnesia als solche an der grossen Lockerheit, an der ohne Aufbrausen erfolgenden Auflösung in verdünnter Schwefelsäure, und endlich an der fleischrothen Farbe, welche sie erhält, wenn sie nach vorgängiger Befeuchtung mit salpetersaurer Kobaltlösung eine Weile in der Löthrohrflamme erhitzt wird. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund durch die der obigen Beschreibung entsprechenden Eigenschaften, durch die ohne alles Aufbrausen erfolgende Auflösung einer Probe des zuvor mit Wasser angerührten Präparates in verdünnter Schwefelsäure, und das Ausbleiben jedweder Trübung beim Neutralisiren der schwefelsauren Lösung mit aufgelöstem kohlensauren Ammoniak und nachherigem Zusatze von Schwefelammonium. Entsteht irgend eine Trübung, welche durch zugesetzte Salmiaklösung nicht verschwindet, so ist das Präparat mit fremden Substanzen verunreinigt. *Erkennung und Prüfung.*

2. Kohlensaure Magnesia.

(Weisse Magnesia. Wasserhaltige basische kohlensaure Magnesia. *Magnesia alba. Magnesia carbonica s. hydrico-carbonica.*)

§ 268. Die sogenannte weisse Magnesia wird in chemischen Fabriken gewonnen durch Fällung einer siedendheissen Lösung von schwefelsaurer Magnesia durch kohlensaures Kali oder Natron, wobei das Alkali der Schwefelsäure sich bemächtigt, und die Kohlensäure an die Ma- *Officinelle kohlensaure Magnesia.*

gnesia übergeht, zum Theil aber auch gasförmig entweicht (vgl. S. 497). Bei Anwendung von kohlensaurem Kali als Fällungsmittel muss die Bittersalzlösung wegen der geringen Löslichkeit des entstehenden schwefelsauren Kali's ziemlich verdünnt angewandt werden, ein Ueberschuss ist aber ohne Nachtheil. Wird kohlensaures Natron angewandt, so muss das Bittersalz vorwaltend bleiben; am besten nimmt man gleiche Theile von beiden Salzen im krystallisirten Zustande, weil sonst der Niederschlag kohlensaures Natron enthält, welches sich durch Aussüssen nicht entfernen lässt. Der gebildete Magnesianiederschlag ist übrigens in seiner Zusammensetzung nicht constant; es besteht derselbe jedenfalls aus wasserhaltiger kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat (daher der Name *Magnesia hydrico-carbonica*), aber der absolute Wassergehalt ist verschieden je nach der Temperatur, bei welcher der Niederschlag getrocknet worden.

Verschiedene Zusammensetzung der offic. kohlensauren Magnesia.

Beim Zusammenbringen von zwei Auflösungen von gleichen Aequivalenten kohlensaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia in der Siedehitze zeigte der Niederschlag nach den Versuchen von H. Rose nachstehende Zusammensetzung:

		in 100
1. Lufttrocken.		
Magnesia	5 Aeq.	40,26
Kohlensäure	4 „	34,82
Wasser	7 „	24,92
2. Bei 60° getrocknet.		
Magnesia	5 Aeq.	41,75
Kohlensäure	4 „	36,10
Wasser	6 „	22,15
3. Bei 100° getrocknet.		
Magnesia	5 Aeq.	43,35
Kohlensäure	4 „	37,49
Wasser	5 „	19,16

Eigenschaften.

Die officinelle kohlensaure Magnesia ist ein vollkommen weisses lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver oder leicht zerreibliche parallelepipedische Stücke, in Wasser, besonders heissem, sehr wenig löslich, viel mehr in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält (*Aqua Magnesiae carbonicae*), in verdünnter Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Essigsäure unter Aufbrausen leicht löslich, mit Citronensäure nur bei etwas vorwaltender Säure eine klare Flüssigkeit liefernd, verliert schon bei gelindem Glühen Wasser und Kohlensäure. Die natürliche neutrale kohlensaure Magnesia (Magnesit) erfordert zur Entkohlensäuerung eine weit höhere Temperatur, wird auch von Säuren weit schwieriger zersetzt.

Mit den Namen *Magnesia Salis amari, M. Nitri, M. Muriae* bezeichnete man ehemals Präparate, welche durch Fällung der Bittersalz-, Salpeter- und Kochsalzmutterlaugen gewonnen worden und stets, besonders die letzteren, mit Kalk und Natron verunreinigt waren.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt die weisse Magnesia als solche in derselben Weise wie die gebrannte, nur dass, wie schon erwähnt, die Lösung in Säuren unter starkem Brausen vor sich geht. — Die Reinheit ermittelt man folgendermaassen:

Man zerrührt in einem Becherglase 1 Drachme (3—4 Grmm.) davon mit 2 Unzen heissem Wasser und filtrirt ab — das Filtrat darf beim Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen, welcher, mit etwas reinem Wasser, dem 1—2 Tropfen offic. Salpetersäure zugesetzt worden, aufgenommen, eine Flüssigkeit liefert, welche durch Lösungen von salpetersaurem Baryt und von Höllenstein ent-

weder gar nicht, oder doch erst nach einer Weile unbedeutend getrübt wird. — Der Rückstand im Filter wird nach Durchstechung des letztern in das Becherglas zurückgespült und dazu 6 Drachmen (18—24 Grmm.) conc. Essigs zugefügt und die Mischung gelinge erwärmt. — Die Lösung muss bis auf einige wenige Staubtheile vollständig vor sich gehen. Man filtrirt die Flüssigkeit und versetzt den grössern Theil davon mit der mehrfachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Trübung eintreten. — Man fügt zu der schwefelwasserstoffhaltigen Mischung Aetzammoniak bis zum Vorwalten — die Klarheit darf auch hier nicht beeinträchtigt werden. — Man verdünnt den übrigen Theil der sauren essigsauren Lösung mit der 10fachen Menge destillirten Wassers und fügt aufgelöstes oxalsaures Ammoniak hinzu — es darf keine Trübung stattfinden, welche gegenfalls auf Kalkgehalt hinweisen würde.

Eine Auflösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser (*Aqua Magnesiae carbonicae*) wird zuweilen als Arzneimittel benutzt und zu diesem Zwecke am besten mit Anwendung der S. 422 beschriebenen Vorrichtung bereitet. In der Flasche *C* wird eine aus 1 Th. weisser Magnesia und 50 Th. destillirtem Wasser bereitete Magnesiamilch vorgeschlagen. Nachdem das Kohlensäuregas längere Zeit hindurchgeströmt, wird die Flüssigkeit filtrirt. Sie enthält gegen $^1/_2$—$^3/_4$ % reine Magnesia in Auflösung (vgl. Die Prüfung chemischer Arzneimittel. 1866. S. 169). *Aqua Magnesiae carbonicae.*

Die Lösung der kohlensauren Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser verliert an der Luft Kohlensäure und die Verbindung $MgO CO^2 3 HO$ scheidet sich in Form warzenförmig gruppirter zarter Nadeln aus, verliert aber schon bei 75° C. Kohlensäure und geht in $5 MgO 4 CO^2 5 HO$ über.

3. Schwefelsaure Magnesia.

$MgO SO^3 = 60{,}0$ und $MgO SO^3 HO, 6 Aq. = 123{,}0.$

(Bittersalz. Englisches Salz. *Magnesia sulfurica. Sulfas magnesicus. Sal amarum s. anglicum.*)

§ 269. Die schwefelsaure Magnesia findet sich in vielen Mineralwässern, den sogenannten Bitterwässern vor, z. B. in den von Sedlitz, Saidschütz, Püllna in Böhmen, Epsom in England u. v. a., und man stellte sie in früherer Zeit vorzüglich durch Verdampfung dieser Wässer dar, daher auch die Namen Sedlitzer Salz, Englisch-Salz u. s. w. Gegenwärtig gewinnt man das meiste Bittersalz durch Zerlegung der natürlich vorkommenden und an manchen Orten, z. B. bei Frankenstein in Schlesien, sehr massig vorhandenen dichten kohlensauren Magnesia (Magnesit der Mineralogen) mittelst Schwefelsäure, welche Zerlegung in den Fabriken künstlicher Mineralwässer hauptsächlich um der Kohlensäure willen ausgeführt wird, so dass das Bittersalz als Nebenproduct abfällt. Das von den Fabriken als *Magnesia sulfurica pura* bezeichnete Präparat ist sehr rein, auch schöner und wohlfeiler, als es durch Reinigung der sogenannten *Magnesia sulfurica cruda* in pharmaceutischen Laboratorien im kleinen Maassstabe gewonnen werden kann. Bittersalz.

Das Bittersalz krystallisirt bei ruhigem und langsamem Erkalten einer heiss bereiteten Lösung in grossen vierseitigen rechtwinkeligen Säulen (zweigliedrig), bei gestörter Krystallisation dagegen in kleinen spiessigen Nadeln. In letzter Form kommt es gewöhnlich in dem Handel vor. Die Krystalle sind farb- und geruchlos, bleiben an der Luft trocken, verwittern in warmer trockner Luft nur langsam, sind in starkem Weingeist unlöslich, in wässerigem Weingeist etwas löslich, dagegen reichlich löslich in Eigenschaften.

Bittersalz.

Wasser. Eine bei 15° C. gesättigte Auflösung enthält 51¼ % krystallisirtes oder 25 % wasserfreies Salz und besitzt ein spec. Gew. = 1,285; eine Lösung des krystallisirten Salzes in der doppelten Menge Wassers hat bei + 15° C. ein spec. Gewicht = 1,18. Die Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, schmeckt unangenehm bitter und kühlend salzig. Das Bittersalz enthält in 100 Th. 16,26 Magnesia, 32,52 Schwefelsäure und 51,22 Wasser. Von diesem Wasser sind $^6/_7$ Krystallwasser und entweichen beim Erwärmen bis höchstens 120° C.; $^1/_7$ ist salinisches Wasser, zu dessen Austreibung eine Erwärmung bis mindestens 220° erforderlich ist, es kann aber durch eine aequivalente Menge gewisser Salze vertreten werden (daher der Name salinisches Wasser), wodurch eine Art von Doppelsalzen entstehen, deren nähere Bestandtheile, obwohl in vielen Fällen von sehr abweichender Löslichkeit, durch Krystallisation nicht von einander getrennt werden können, so z. B. das schwefelsaure Bittererde-Kali ($MgO\,SO^3, KO\,SO^3\,6HO$), welches kaum weniger löslich ist als Bittersalz, und entsteht wenn Bittersalz und schwefelsaures Kali zusammen aufgelöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet wird. Daher auch die diese Zusammensetzungsweise des Bittersalzes ausdrückende rationelle Formel: $MgO\,SO^3, HO, 6HO$.

Lässt man eine gesättigte Bittersalzlösung an einem warmen Orte krystallisiren, so haben die Krystalle eine andere Form und enthalten nur 6 Aeq. Wasser. Setzt man die gesättigte Lösung der Frosttemperatur aus, so erhält man im Kleinen emailartige, im Grossen durchsichtige Krystalle mit 12 Aeq. Wasser, welche aber schon etwas über 0° einen Theil Wasser abgeben. Der im Stassfurter Salzlager vorkommende Kieserit ist $MgO\,SO^3\,HO$.

Das durch Erhitzen über 220° C. vollkommen entwässerte Bittersalz erleidet bei mässiger Glühhitze keine, bei sehr heftiger nur eine theilweise Zersetzung, so dass der Rückstand mit Wasser keine klare Lösung mehr giebt; noch bedeutender ist die Zersetzung, wenn das wasserleere Salz vorher mit Kohle gemengt war, die Schwefelsäure entweicht als schwefelige Säure und es entsteht kein Schwefelmagnesium. Beim Glühen mit Salmiak findet keine Zersetzung statt, wohl aber wenn es im wasserhaltigen Zustande mit Kochsalz geglüht wird; es entweicht Salzsäure, und es bleibt ein Gemenge aus schwefelsaurem Natron und Magnesia zurück.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Bittersalz als solches am äussern Ansehen und der Leichtlöslichkeit im Wasser zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier nicht röthet und durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak weder vor noch nach dem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser getrübt wird, wohl aber bei nachherigem Zusatze von wenig Phosphorsäure oder aufgelöstem phosphorsaurem Natron. Ein Tropfen von der Lösung mit viel Wasser verdünnt ertheilt diesem die Eigenschaft, durch die Auflösung eines Baryumsalzes eine starke Trübung zu erleiden, welche durch Salzsäure nicht verschwindet. — Die Reinheit ergiebt sich theils aus diesem Verhalten, theils daraus, dass, wenn etwa 16 Gr. (1 Grmm.) von dem Salze mit der dreifachen Menge kohlensauren Baryts und 3 Unzen (100 C.-C.) Wasser bis auf die Hälfte eingekocht werden, während des Kochens kein ammoniakalischer Geruch sich wahrnehmen lässt, und das Filtrat Curcumapapier nicht bräunt. Gegenfalls enthält das Salz schwefelsaures Alkali.

---

§ 270. Man hat in neuerer Zeit auch weinsaure Magnesia (*Magnesia tartarica*) und citronensaure Magnesia (*Magnesia citrica*) als Arzneimittel angewandt.

Die weinsaure Magnesia ($= 2MgO, \bar{T} + 8HO = 244$) wird gewonnen, indem man 4 Gewichtsth. gebrannter Magnesia in einer Porcellanmensur mit Wasser

zu einer dünnen Milch anrührt und diese nach 24 Stunden in eine Lösung von 15 Gewichtsth. Weinsäure in der vierfachen Menge Wasser einträgt. Die neutrale Mischung wird hierauf in einer flachen Porcellanschaale bei mässiger Wärme unter Umrühren eingetrocknet und der trockene Rückstand zu Pulver zerrieben. — Es ist ein weisses Pulver, in Wasser wenig, in concentrirtem Essig reichlich löslich. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Kleesäurelösung nicht gefällt, bringt in essigsaurer Kaliflüssigkeit einen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) hervor. Wird etwas von dem weissen Pulver auf einem Platinblech oder in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt, so schwärzt es sich, verglimmt dann unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt einen Rückstand, welcher, mit Wasser in Berührung, diesem keine alkalische Reaction ertheilt, und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen eine Flüssigkeit giebt, die bei der Uebersättigung mit kohlensaurem Ammoniak keine Trübung erleidet, und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatze von oxalsaurem Ammoniak, wohl aber durch phosphorsaures Ammoniak.

Die citronensaure Magnesia ($3MgO, \overline{Ci} + 11HO = 369$) wird in gleicher Weise bereitet mit Anwendung von 14 Gewichtsth. krystallisirter Citronensäure auf 4 Gewichtsth. gebrannter Magnesia. Die filtrirte Flüssigkeit bleibt klar. Das trockene Salz dagegen wird vom Wasser nur sehr langsam wieder vollständig gelöst. Es verhält sich im Uebrigen dem vorhergehenden Salze sehr ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich davon dadurch, dass die Lösung in verdünnter Essigsäure in essigsaurer Kaliflüssigkeit keinen Niederschlag hervorbringt. — Wird citronensaure Magnesia in Auflösung verordnet, so ist es, wegen des bemerkten Uebelstandes, zweckmässig, dieselbe *ex tempore* zu bereiten, durch Auflösen von $^2/_3$ soviel krystallisirter Citronensäure, als von dem trockenen Salze verordnet ist, in Wasser, Neutralisiren durch gebrannte oder auch officinelle kohlensaure Magnesia und Filtriren (Wittstein).

24. Alumium.

$Al = 13{,}68.$

§ 271. Das Alumium, Argillium, ist im Mineralreiche in grosser Menge vorhanden, aber niemals frei, sondern mehrentheils in Verbindung mit Sauerstoff, als Alumiumoxyd, gewöhnlich Thon- oder Alaunerde genannt. Die Alaunerde kommt, obwohl nicht häufig, ausser Verbindung mit anderen Körpern vor und zwar krystallisirt. Sie wird dann Corund genannt, ist nach dem Diamant der härteste Körper, fast viermal schwerer als Wasser, wird auch auf nassem Wege weder durch Säuren noch durch Alkalien angegriffen und gehört, bei vollkommener Durchsichtigkeit, zu den geschätztesten Edelsteinen. Je nach der, durch geringe Mengen färbender Metalloxyde bedingten Färbung unterscheidet man blauen Corund oder Sapphir, rothen Corund oder Rubin, gelben Corund oder orientalischen Topas. Der sogenannte Smirgel (*Lapis Smiridis*), dessen man sich zum Schleifen und Poliren der Edelsteine und anderer Körper bedient, ist unreiner und mehrentheils mit Quarz gemengter Corund. Der Diaspor ist krystallisirtes Thonerdehydrat (Al^2O^3HO) und ebenfalls in Salzsäure unlöslich.

Vorkommen des Alumiums.

Krystallisirte Thonerde oder Corund.

Viel häufiger wird die Thonerde in Verbindung mit Kieselsäure angetroffen; der Feldspath, eins der verbreitetsten Mineralien, ist ein Doppelsalz, aus kieselsaurem Alkali und kieselsaurer Thonerde bestehend, aus dessen, unter dem Einflusse hocherhitzten und kohlensäurehaltigen Wassers stattgefundener Zersetzung der Thon, von welchem der Name Thonerde abgeleitet ist, hervorgegangen. Der Thon, wovon mehrere Arten in der Heilkunde ehemals Anwendung fanden, so z. B. der weisse und

Kieselsaure Thonerde.

rothe Bolus, dessen Farbe durch Eisenoxyd bedingt wird, ist im Wesentlichen kieselsaure Thonerde mit einem Rückhalt an kieselsaurem Alkali, unzersetztem Feldspath und hydratischer Kieselsäure. Mittelst concentrirter Schwefelsäure kann der Thon aufgeschlossen und in schwefelsaure Thonerde übergeführt werden. Eine Verbindung aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali kommt natürlich vor, wird auch behufs der Anwendung in Künsten und Gewerben in grosser Menge künstlich dargestellt und Alaun (*Alumen*) genannt, von welchem Namen die Bezeichnungen Alaunerde und Alumium hergenommen sind. Aus dem Alaun kann die Thon- oder Alaunerde auf künstlichem Wege in reinem, aber stets nur amorphem Zustande gewonnen werden. Im Kryolith, einem in Grönland massig vorkommenden Mineral, welches auch in neuerer Zeit gemahlen unter dem Namen Mineralsoda in den Handel gebracht worden ist, ist das Alumium als Fluoralumium und dieses in weiterer Verbindung mit Fluornatrium als Fluoralumium-Fluornatrium ($3 NaFl + Al^2Fl^3$) enthalten. Das Fluoralumium macht ausserdem auch einen Bestandtheil des sogenannten edelen oder ächten Topases aus, welcher aus Fluoralumium und kieselsaurem Alumiumoxyd besteht. Der Spinell ($MgO Al^2O^3$), der Gahnit ($ZnO Al^2O^3$) und der Pleonast ($\left.\begin{matrix}FeO\\MgO\end{matrix}\right\} Al^2O^3$) sind natürliche Alumiumoxydverbindungen, in denen das Alumiumoxyd als Säure auftritt.

Schwefelsaure Thonerde. *Fluor-Alumium.*

Alumiummetall.

Nachdem frühere Versuche, das Aluminumoxyd mittelst Kaliums in hoher Temperatur zu desoxydiren und so die metallische Grundlage der Thonerde zu gewinnen, ohne Erfolg geblieben waren, gelang es Wöhler, das Alumium aus dem Chloralumium, welches man durch Hinüberleiten von trockenem Chlorgas über ein erhitztes Gemenge aus Kohle und Thonerde bereitet, mittelst Kaliums in isolirter Form zu gewinnen, anfangs (1827) nur in Gestalt eines grauen metallischen Pulvers, später (1845 als zusammengeschmolzene Kugeln von der Grösse eines starken Nadelkopfes. In neuerer Zeit ist es Sainte Claire Deville gelungen, indem er im Wesentlichen das Verfahren von Wöhler befolgte, jedoch in grossem Maassstabe operirte und Natrium anstatt Kalium anwendete, das Alumium in grösseren zusammengeschmolzenen Massen von mehreren Pfunden an Gewicht darzustellen. Bunsen hat das Chloralumium auf elektrolytischem Wege zersetzt, H. Rose endlich aus dem Kryolith ebenfalls mittelst Natriums auf pyrochemischem Wege Alumium in grösseren zusammengeschmolzenen Kugeln abgeschieden. Gegenwärtig wendet man bei der fabrikmässigen Darstellung des Alumiums fast ausschliesslich das Natrium-Alumiumchlorid = $NaCl, Al^2Cl^3$ an, welches zu diesem Zwecke im Grossen bereitet und dann in einem Flammenofen mit Natrium und einem Zusatze von Flussspath als Flussmittel erhitzt und so das Alumium ausgeschmolzen erhalten wird, nämlich:

$$NaCl, Al^2Cl^3 + 3 Na = 4 NaCl + Al^2.$$

Das Alumiummetall ist weiss, mit einem schwachen bläulichen Schimmer, schmilzt bei etwa 700° C., ist frischgegossen weich wie Silber und von einem specifischen Gewicht = 2,56, gehämmert oder gewalzt hart wie Eisen und von einem spec. Gewicht = 2,67. Es leitet die Electricität 8mal besser als Eisen, ist schwach magnetisch, wird durch die Luft selbst in der Glühhitze nicht oxydirt, zersetzt das Wasser erst in stärkster Glüh-

und da auch nur langsam, wird durch verdünnte und concentrirte Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen, in der Siedehitze nur langsam, durch Salzsäure dagegen unter Wasserstoffentwickelung rasch aufgelöst; ähnlich wirkt verdünnte Schwefelsäure, doch viel langsamer; conc. Schwefelsäure scheint in der Kälte nicht einzuwirken, beim Erhitzen wird das Metall unter Entwickelung von schwefeliger Säure allmälig aufgenommen. Durch die geschmolzenen Hydrate der Alkalien wird es nicht angegriffen, von ätzender Kalilauge aber ähnlich wie von Salzsäure unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Etwa vorhandenes Eisen bleibt hierbei als schwarzes Pulver zurück. Es verbindet sich weder mit Quecksilber noch mit Blei, liefert aber mit Kupfer leichte, sehr harte, weisse Legirungen, ebenso mit Zinn und Eisen. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es unter starkem Leuchten zu Alumiumoxyd oder Thonerde, welche, so gewonnen, von conc. Salz- und Schwefelsäure nur bei anhaltender Digestion aufgenommen wird, viel leichter und schneller dagegen nach vorgängigem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali oder mit ätzenden Alkalien. Alumiummetall.

§ 272. Das Alumiumoxyd (Thonerde), die zur Zeit bekannte einzige Oxydationsstufe des Aluminiums, verhält sich den Säuren gegenüber wie eine Base, gegen starke Basen wie eine Säure, in beiden Fällen aber, wie alle amphoterischen Oxyde, nur schwach. Die Salze, welche es als Base enthalten, also die Alumiumsauerstoffsalze, sind bei farbloser Säure ungefärbt, werden durch Glühhitze zersetzt, wenn die Säure nicht zu den feuerbeständigen gehört, die zurückbleibende Thonerde ist dann in Säuren schwierig oder auch gar nicht löslich. Mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, geben sie einen blauen Rückstand (Mangnesiasalze geben unter gleichen Verhältnissen einen röthlichen, Zinksalze einen grünen). Diese Erkennungsweise der Thonerde ist aber nur bei nicht leicht schmelzbaren thonerdehaltigen Substanzen anwendbar, indem bei schmelzbaren Verbindungen nach dem Zusatze von Kobaltoxyd immer blaue Gläser, auch bei gänzlicher Abwesenheit von Thonerde, entstehen. Die Thonerdesalze sind ferner meistens in Wasser löslich, aber schwierig krystallisirbar, mit Ausnahme der alkalihaltigen schwefelsauren Doppelsalze oder ächten Alaune. Die wässerige Lösung reagirt sauer, wird durch Schwefelsäure nicht getrübt und, bei Abwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen, durch Ammoniak gallertartig gefällt (Unterschied von den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden); der Niederschlag ist unlöslich in überschüssigem Ammoniak (Unterschied von den Zinksalzen), ebenso auch in einer Auflösung von Salmiak (Unterschied von den Magnesiasalzen), dagegen löslich in verdünnter Aetzkali- und Aetznatronflüssigkeit (Unterschied von den übrigen Erden, mit Ausnahme der Beryllerde); die alkalische Lösung wird durch Kohlensäure getrübt (Unterschied von der Beryllerde), nicht aber durch Schwefelwasserstoff (Unterschied von den in Kalilauge ebenfalls löslichen basischen Schwermetalloxyden, Chromoxyd ausgenommen); sie ist farblos und trübt sich nicht beim Kochen (Unterschied von der alkalischen Chromoxydlösung). — Weinsäure, ebenso viele andere nicht flüchtige organische Stoffe hindern die Fällung der Thonerde durch Alkalien. Daher bei Vorhandensein solcher Stoffe die Thonerdesalzlösung zunächst eingetrocknet und der Rückstand dann bis zur Zerstörung des Organischen geröstet werden muss. — Manche Säuren, so Phosphorsäure, Arsensäure u. a., gehen mit Thonerde in Wasser unlösliche Verbindungen ein, welche jedoch, wenn sie zuvor nicht geglüht worden waren, durch Salzsäure, Schwefelsäure und Kalilauge in Lösung übergeführt werden können. Alumiumoxydsalze.

Von den im Mineralreiche so häufig vorkommenden kieselsauren Thonerdesalzen und ebenso auch von den natürlichen thonsauren Salzen sind die meisten auch in Säuren und in wässerigen Alkalien unlöslich und können nur durch Schmelzung mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, manche auch durch Behandlung mit saurem schwefelsauren Kali in Glühhitze aufgeschlossen werden. Die verschiedenen Thonarten sind ebenfalls in mässig verdünnten Mineralsäuren unlös-

lich, daher ihnen durch Digestion mit verdünnter Salzsäure die kalkhaltigen, bittererdigen, eisen- und manganhaltigen Einmengungen entzogen werden können; werden sie darauf bei einer Temperatur zwischen 100 und 150° C. getrocknet und dann mit concentrirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Verdampfen dieser letzteren erhitzt, so ist der Rückstand mit Zurücklassung der Kieselsäure in Wasser löslich. Sehr stark geglühter Thon kann aber durch Schwefelsäure nicht mehr aufgeschlossen werden, wohl aber durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, oder auch säurefreiem Kali oder Natron.

Das Alumiumoxyd ist mit dem Eisen- und Chromoxyd isomorph und enthält demnach diesem ähnlich in einem Molecül 2 Aeq. Metall und 3 Aeq. Sauerstoff = Al^2O^3. Da nun nach den Ergebnissen der Analyse in 100 Th. Alumiumoxyd 53,27 Alumium und 46,73 Sauerstoff enthalten sind, so ist das Aeq. des Alumiums = 13,68, denn 46,73 : 53,27 = 12 : 13,68. Das Moleculargewicht des Alumiumoxyds ist folglich = 13,68 × 2 + 8 × 3 = 51,36. (vgl. S. 74).

Alumiumpräparate von pharmaceutischem Interesse sind nachfolgende:

1. Thonerdehydrat.

$Al^2O^3 3HO$ = 78,36.

(Hydratische Alaunerde, Alumiumoxydhydrat. *Alumina s. Argilla hydrica, Oxydum alumicum c. Aqua.*)

§ 273. Die hydratische Thonerde wird zuweilen als Arzneimittel verordnet und zu diesem Zwecke folgendermassen dargestellt. Gleiche Gewichtstheile reiner Alaun und krystallisirtes Chlorbaryum [illegible] für sich, in 20 Th. heissen destillirten Wassers [illegible] gen noch heiss zusammengegossen. Die trübe Mis[illegible] das klare Filtrat mit Aetzammoniakflüssigkeit bis [illegible] versetzt. Man bringt den gelatinösen Niederschlag [illegible] gebleichter Leinwand, zerrührt nach Abfluss des [illegible] Tuche zurückgebliebene Thonerdehydrat mit einer [illegible] lirten Wassers, giesst auf das Seihetuch zurück [illegible] Operation noch mehrere Male. Der wohl ausgesü[illegible] endlich auf gebrannte Thonplatten ausgebreitet, [illegible] fein zerrieben.

Die vorgängige Ausfällung der Alaunlösung durch Chl[illegible] die in ersterem enthaltene schwefelsaure Thonerde zunäch[illegible] wandeln. Fällt man nämlich die Alaunlösung unmittelbar [illegible] ist der Niederschlag nicht säurefrei, sondern besteht w[illegible] schwefelsaurer Thonerde. Doch soll nach H. Krämer's A[illegible] Alaunlösung zur Ammoniakflüssigkeit, so dass das Alkali [illegible] bleibt, ein Niederschlag von Thonerdehydrat entstehen, w[illegible] des Waschen mit Wasser endlich frei von Schwefelsäure [illegible] Der durch unmittelbare Fällung des Alauns gewonnene [illegible] Niederschlag ist übrigens nach dem Trocknen viel leichter zer[illegible] ein weit lockereres Pulver, als der schwefelsäurefreie, wird [illegible] Säuren viel leichter aufgelöst und dürfte daher in arzne[illegible] letzteren vorzuziehen sein. — Bei der Fabrikation von S[illegible] S. 454) wird übrigens als Nebenproduct Thonerdehydrat [illegible] Lockerheit und Leichtlöslichkeit auch in schwachen Säure[illegible] bis auf einen kleinen Rückhalt an Natron vollkommen rein [illegible] her auch zur arzneilichen Anwendung das geeignetste Präpa[illegible]

Die hydratische Thonerde ist ein weisses, lockeres [illegible] schmackloses Pulver, in Wasser unlöslich, leicht löslich [illegible] ter verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Lösu[illegible] lich zusammenziehend, wird durch Schwefelwasserstoff [illegible]

ändert, durch verdünnte Aetzkali- oder Aetznatronlösung gefällt, der Niederschlag aber bei allmälig weiterem Zusatze des Alkali's wieder gelöst, und auch diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium nicht verändert. Das Thonerdehydrat enthält nahehin 35 % Wasser und hält ausserdem, wenn es mittelst Ammoniaks gefällt worden, eine nicht ganz unerhebliche Menge von letzterem zurück, welche nur durch Glühen vollständig entfernt werden kann. Hierdurch verliert aber die Thonerde ihre säureabsorbirende Eigenschaft, überhaupt alle arzneiliche Wirksamkeit, da sie nach dem Glühen, wie schon erwähnt, nur noch sehr schwierig von Säuren aufgelöst wird. Solche unlösliche, wasserfreie, reine Thonerde kann aber auch unmittelbar gewonnen werden durch anhaltendes starkes Glühen von reinem kalifreien Ammoniakalaun in einem Platintiegel.

Verhalten der Thonerde im Feuer.

Die Thonerde ist im Ofenfeuer unschmelzbar, kann aber vor dem Knallgasgebläse zu einem farblosen Glase geschmolzen werden, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt (künstlicher Corund), setzt man dem Alaun vorher ein wenig chromsaures Kali zu, so färbt sich die geschmolzene Thonerde roth und gleicht alsdann dem natürlichen Rubin vollkommen, ein Zusatz von salpetersaurer Kobaltlösung giebt in ähnlicher Weise künstlichen Sapphir. Die nicht allzustark geglühte Thonerde ist ungeachtet ihrer Unlöslichkeit auch in Säuren doch sehr hygroskopisch und erwärmt sich beim Befeuchten mit Wasser nicht unbedeutend. Durch heftiges Glühen im Porcellanofen geht diese Eigenschaft verloren. In einem Strome trockenen Chlorgases geglüht, erleidet die Thonerde keine Veränderung; hat man sie aber vorher mit Kohle innig gemischt, so wird sie reducirt; es entstehen Kohlenoxyd, welches gasförmig entweicht, und Chloralumium, welches überdestillirt und in der abgekühlten Vorlage zu einer blassgrünlich-gelben Masse erstarrt. Dieses Chloralumium kann auf nassem Wege nicht gewonnen werden, denn versucht man, eine Auflösung von Thonerde in Salzsäure nach vorgängigem Verdunsten durch weiteres Erhitzen zu entwässern, so entweicht Chlorwasserstoff und es bleibt endlich nur Thonerde zurück. Das Chloralumium geht mit Chlornatrium eine ebenfalls verflüchtigbare Verbindung ($NaCl, Al^2Cl^3$) ein, welche gegenwärtig behufs der Darstellung von Alumiummetall im Grossen bereitet wird (vgl. S. 504). Thonerde in einem Strome von dampfförmigem Schwefelkohlenstoff bis zum Weissglühen erhitzt, verwandelt sich in Schwefelalumium, welches auch unmittelbar beim Erhitzen von Alumium in Schwefeldampf entsteht. Es ist nicht flüchtig, verwandelt sich in Berührung mit Wasser in Thonerdehydrat und Schwefelwasserstoff.

Farben-Lacke.

Die hydratische Thonerde hat eine starke Anziehung zu organischen Stoffen und schlägt dieselben aus ihren Auflösungen nieder. Giebt man daher hydratische Thonerde zu Auflösungen von Farbstoffen, so verbindet sie sich damit und fällt mit diesen farbig nieder, die Flüssigkeit wird farblos, wenn die Thonerde in hinreichender Menge vorhanden ist. Die sogenannten Farbenlacke (Florentiner Lack, Kugellack und ebenso der rothe Carmin) sind solche Verbindungen von Thonerdehydrat mit Farbstoffen. Die Baumwollenfaser nimmt selbst aus den Lösungen der Thonerdesalze, so des Alauns, und besonders der basischen Salze und der Salze mit schwachen Säuren, so der essigsauren Thonerde, Thonerde auf. Wird daher weisses Zeug oder Garn, welches man auf diese Weise mit Thonerde imprägnirt (gebeizt) hat, in die Auflösung eines Farbstoffs gebracht, so verbindet sich der Farbstoff mit der in der Faser enthaltenen Thonerde und das Zeug

oder das Garn erscheint dann dauernd gefärbt. Hieraufberuht die Anwendung der sogenannten Thon- oder Alaunbeizen in der Färberei.

2. Alaun.

$KO\,Al^2O^3\,4SO^3\,24HO = 474{,}6.$

(Schwefelsaure Kali-Thonerde, *Alumen, Sulfas alumico-kalicus.*)

Was man unter Alaun im engeren und im ausgedehnteren Sinne versteht.

§ 274. Der Alaun im engeren Sinne ist ein aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Kali und Krystallwasser bestehendes Doppelsalz, welches in eigenen Fabriken (Alaunhütten) aus Alaunschiefer (mit Schwefel und Eisenkies gemengter bituminöser schieferiger Thon), Alaunerz (ein von bituminöser Kohle und sehr fein zertheiltem Eisenkies durchdrungener, leicht zerreiblicher, magerer Thon), nach vorgängigem Rösten an der Luft, wobei das Bitumen verbrennt, der Eisenkies und der Schwefel zu schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure sich oxydiren, welche letztere dann auf den Thon reagirt; oder auch durch unmittelbare Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf schwach gebrannten Thon, demnächstige Behandlung mit Wasser und einem Zusatz von schwefelsaurem Kali oder überhaupt einem Kaliumsalz gewonnen wird. Im ausgedehnteren Sinne wird jedoch der Name Alaun auch als Collectivname gebraucht, um eine Classe von Körpern zu bezeichnen, welche mit dem eigentlichen Alaun die gleiche äussere Form und die gleiche stöchiometrische Constitution haben. Die äussere Form ist ein regelmässiges Oktaëder; die stöchiometrische Constitution lässt sich durch die allgemeine Formel $XO\,SO^3, Y^2O^3\,3SO^3 + 24HO$ darstellen. K anstatt X giebt Kalialaun. Am giebt Ammoniakalaun, Na giebt Natronalaun, Fe anstatt Y giebt Eisenalaun, Cr giebt Chromalaun, Al giebt den gemeinen Thonalaun.

Alaun des Handels.

Der gegenwärtig im Handel vorkommende Alaun ist mehrentheils ein Gemeng aus Kali- und Ammoniakalaun, d. h. Kalialaun, worin das Kalium mehr oder weniger durch Ammonium vertreten wird. Es ist dies für die meisten Zwecke der Benutzung gleichgültig, nur bei der Anwendung zur Darstellung von sogenanntem gebrannten Alaun ist ein Gehalt an Ammonium nachtheilig. Der Alaun erscheint in farb- und geruchlosen oktaëdrischen Krystallen oder gewöhnlich in Bruchstücken solcher einzelnen oder zusammengewachsenen Krystalle, welche oberflächlich etwas verwittert sind; er schmeckt süsslich-säuerlich, zusammenziehend; Kalialaun löst sich in $25^2/_3$ Th. eiskaltem Wasser, in 10 Th. Wasser von 10° C. und $^1/_3$ siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Die Lösung reagirt stark sauer, löst auch manche Metalle auf, so Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Für sich allein erhitzt, kommt der Alaun bei 106° in wässerigen Fluss, verliert Wasser, wird bei allmälig gesteigerter Erhitzung zähflüssig, bläht sich auf und verwandelt sich endlich in eine leichte weisse poröse Masse, welche **gebrannter Alaun** (*Alumen ustum*) genannt wird und bei nachheriger Behandlung mit Wasser nur sehr langsam sich löst. Wird die Erhitzung bis nahe zum Glühen gesteigert, so geht ausser Wasser auch Schwefelsäure fort und der Rückstand ist dann ganz unlöslich. Sehr leicht findet besonders dieses statt, wenn der Alaun ammoniumhaltig ist, was leicht beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Aetzkaliflüssigkeit erkannt werden kann.

Der Kalialaun enthält in 100 Th. 18,39 (= 9,95 Kali) schwefelsaures Kali, 36,14 (= 10,82 Thonerde) schwefelsaure Thonerde und 45,47 Wasser. Der Ammoniakalaun enthält 14,58 (= 3,80 Ammoniak) schwefelsaures Ammoniumoxyd, 37,83 (= 11,31 Thonerde) schwefelsaure Thonerde und 47,59 Wasser. Kali- und Ammoniakalaun.

Der Ammoniakalaun ist nur unbedeutend löslicher als der Kalialaun. Sehr löslich dagegen ist der Natronalaun, welcher in neuerer Zeit ebenfalls in den Handel gebracht worden ist, und ebenso auch der sogenannte concentrirte Alaun, welcher im Wesentlichen nur schwefelsaure Thonerde ist mit 30—40 % Wassergehalt. Concentr. Alaun.

Man erkennt den Alaun als solchen leicht an dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen und dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Reagenspapier, Ammoniak und Aetzkali. Die wässerige Lösung röthet stark Lackmuspapier, Ammoniak bringt darin einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher durch ein Uebermaass von Ammoniak nicht verschwindet, wohl aber bei allmäligem Zusatze von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit. Um etwaige metallische Verunreinigungen zu erkennen, versetzt man etwas von der wässerigen Lösung zunächst mit Weinsäure, darauf mit Ammoniak im Ueberschuss und endlich mit etwas Schwefelammonium oder mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keinerlei Färbung eintreten. Erkennung und Prüfung des Alauns.

25. Beryllium.

Be oder Gl = 7,05 oder 4,7.

§ 275. Das Berylliumoxyd oder, wie man es damals nannte, die Beryllerde wurde 1798 von Vauquelin im Beryll (daher der Name) und im Smaragd entdeckt. Es ist darin als kieselsaure Verbindung mit kieselsaurer Thonerde zu einem Doppelsalze verbunden enthalten. Die metallische Grundlage selbst wurde erst 1828 von Wöhler auf gleiche Weise wie das Alumium dargestellt. Wöhler erhielt das Beryllium in Gestalt eines schwarzen Pulvers, welches unter dem Polirstahle graphitähnlichen Glanz annimmt. Neuerdings hat es Debray im zusammengeschmolzenen Zustande gewonnen. Es sieht in diesem Zustande dem Zink ähnlich, besitzt ein spec. Gewicht = 2,1, ist bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, zersetzt weder kaltes noch siedendes Wasser, wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure aber unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst, ebenso durch concentrirte Kalilösung. Beryllium.

Das Oxyd, = Be^2O^3 oder BeO, liefert mit Säuren süssschmeckende Salze (daher die auch dafür gebräuchlichen Namen: Süsserde, Glycinerde, und Glycium für das Metall), deren Lösung durch säurefreies Kali gefällt wird, doch ist der Niederschlag, Berylliumoxydhydrat, in einem Uebermaass des Fällungsmittels löslich (Unterschied von der Talkerde); die Lösung trübt sich beim Kochen (Unterschied von der Thonerde), nicht aber beim Einleiten von Kohlensäure und ebenso von Schwefelwasserstoffgas. — Ohne irgend eine Anwendung. Berylliumoxyd.

26. Zirkonium.

Zr = 22,4.

§ 276. Das Zirkonium, dem Beryllium im Aeussern und in Betreff des Verhaltens zum Wasser ähnlich und eben so selten, wurde 1824 von Berzelius aus der Zirkonerde (Zirkoniumoxyd) nach vorgängiger Verwandelung derselben in Fluorzirkon-Fluorkalium mittelst Kalium dargestellt. Die Zirkonerde selbst wurde 1789 von Klaproth als wesentlicher Bestandtheil des Zirkons (daher der Name, welcher ceylonischen Ursprungs ist) entdeckt; sie kommt ausserdem noch im Hyacinth und Eudialith vor. In allen diesen Mineralien ist das Zirkonium als kieselsaures Zirkoniumoxyd enthalten. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, successive Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser und Salzsäure und Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak wird es in Form von Zirkoniumoxyd- Zirkonium und Zirkonerde.

hydrat abgeschieden. Dieses ist in einer Auflösung von säurefreiem Kali unlöslic und dadurch wesentlich von der Thon- und Beryllerde unterschieden. — Ohn Anwendung.

27. Thorium.

Th = 59,6.

Thorium und Thorerde.

§ 277. Berzelius entdeckte 1845 im Thorit, einem nur sparsam vorkom menden norwegischen Mineral, dessen Name der norwegischen Mythologie en lehnt ist, einen bis dahin noch unbekannten basischen Körper, dem er den Nam Thorerde gab, und stellte daraus nach vorgängiger Verwandelung in eine Chlo verbindung mittelst Kalium ein metallisches Radical dar in Gestalt eines dunk bleigrauen Pulvers, welches unter dem Polirstahl eisengrau und metallisch glä zend wird, und nannte es Thorium. Es zersetzt weder kaltes noch heiss Wasser, verbrennt aber, bei Luftzutritt erhitzt, mit ungewöhnlichem Glanze Thoriumoxyd (Thorerde), welches nur von erhitzter Schwefelsäure gelöst wi Das noch feuchte Hydrat wird von Säuren leicht gelöst, nicht von säurefreie Kali und Ammoniak, wohl aber von kohlensaurem Kali und kohlensaurem A moniumoxyd. Ausser im Thorit (wasserhaltige kieselsaure Thorerde) findet si das Thoriumoxyd noch im Pyrochlor und im Monazit, zwei ebenfalls selten Mineralien, vor. Im ersteren ist die Thorerde nebst anderen Basen mit Phosph säure, in letzterem mit Tantalsäure verbunden.

28. Yttrium. 29. Terbium. 30. Erbium.

Yttrium. Terbium und Erbium.

§ 278. Gadolin in Abo entdeckte 1794 in einem Mineral von Ytterby Schweden, dem Ytterit oder Gadolinit, eine eigenthümliche basische Substa welche Eckeberg, der die Entdeckung bestätigte, Yttererde nannte. Wöhl stellte 1828 daraus ein Metall in metallglänzenden Schuppen dar, welches d Namen Yttrium erhielt. Später wies aber Mosander in Stockholm nach, d jene Yttererde ein Gemeng aus drei verschiedenen Oxyden sei, welchen demna ebensoviel verschiedene Metalle zu Grunde liegen müssen. Für das basisch unter diesen voraussetzlichen Metallen hat Mosander den Namen Yttriu beibehalten; dem nächsten weniger basischen gab er den Namen Terbium, d am wenigsten basischen den Namen Erbium. Die Oxyde selbst wurden Ytte erde, Terbinerde und Erbinerde genannt.

31. Cer. 32. Lanthan. 33. Didym.

Ce = 47,3. La = 47. D = 49,6.

Cer, Lanthan und Didym.

§ 279. Klaproth in Berlin, Berzelius und Hisinger in Stockholm e deckten 1803 gleichzeitig in einem bis dahin noch nicht näher erforschten schw dischen Mineral einen basischen Körper, welcher in seinen speciellen chemisch Verhältnissen mit keinem der bisher bekannten übereinstimmte. Klapro nannte ihn Ochroiterde, wegen der braunen Farbe; Berzelius und Hisi ger gaben dem Mineral den Namen Cererit, abgekürzt Cerit, dem neuen ba schen Bestandtheil desselben den Namen Ceroxyd und der voraussetzlichen m tallischen Grundlage den Namen Cerium (Cererium), nach dem kurz vorl entdeckten Planeten Ceres. 1839 unterwarf Mosander den Cerit einer neu Untersuchung und wies nach, dass das bis jetzt als gleichartig betrachtete C oxyd dieses nicht sei, sondern als ein Gemenge von drei verschiedenen Oxyd sich verhalte, welche mit keinem der bis jetzt bekannten in den speciellen che schen Verhältnissen übereinstimmten. Für das eine dieser Oxyde behielt er d Namen Ceroxyd, für dessen Metall Cerium bei, das zweite nannte er La thanoxyd und dessen voraussetzliches metallisches Radical Lanthan (v λανθάνειν, verborgen sein, weil es so lange unbekannt geblieben war); dem d ten endlich legte er den Namen Didymoxyd, dem Metall Didym (von δίδυμ Zwillinge) bei. Alle drei Metalle sind in reinem Zustande kaum noch dargest worden; das gemengte Metall, durch Zersetzung der gemengten Chlorverbindu mittelst dampfförmigen Kaliums gewonnen, erscheint als chocoladenbraunes P

ver, welches durch Reiben metallischen Glanz annimmt, das Wasser noch unter der Siedehitze zersetzt.

Das Cerium hat zwei Oxydationsstufen, Ceroxydul, CeO, und Ceroxyd, Ce^2O^3; das erstere ist im Cerit in Verbindung mit Kieselsäure enthalten; dessen Salze sind farblos, die des Ceroxyds zeigen eine orangerothe, die des Didymoxyds, DiO, eine violette Farbe, die des Lanthanoxyds sind farblos.

34. Titan.

Ti = 24,1.

§ 280. Das Titan ist ein unschmelzbares, bis dahin nur in Gestalt eines schwarzgrauen, unkrystallinischen Pulvers bekanntes Metall, welches in höherer Temperatur das Wasser zersetzt, sich unter Wasserstoffentwickelung in Titansäure verwandelnd. Es wurde 1791 von W. Gregor, einem englischen Geistlichen, als Bestandtheil eines zu Menakan in Cornwallis in Gestalt eines schwarzen Sandes vorkommenden Minerals entdeckt. Kirvan nannte es Menachin, das Mineral selbst, im Wesentlichen aus titansaurem Eisenoxydul bestehend, Menachit. 1795 entdeckte Klaproth, dass das unter dem Namen Rutil zwar bekannte, seiner Zusammensetzung nach aber noch nicht erkannte Mineral im Wesentlichen in einer Sauerstoffverbindung eines eigenthümlichen Metalles bestehe, dem er den aus der Mythologie entlehnten Namen Titan gab, fand aber auch bald darauf, dass dieses Titan mit dem Menachin von Gregor identisch sei. Das Titan ist im Mineralreiche ziemlich verbreitet, aber nur im oxydirten Zustande. In Eisenschlacken und Eisensauen von Hohöfen, worin titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden, finden sich nicht selten schöne kupferrothe würfelige Krystalle von ausserordentlicher Härte vor, welche lange Zeit für metallisches Titan angesehen wurden, bis 1849 durch Wöhler nachgewiesen wurde, dass diese Krystalle nicht aus metallischem Titan, sondern aus einer Verbindung von Stickstofftitan mit Titancyanür ($3Ti^3N + TiCy$) bestehen. Das Titan geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, wovon die eine basisches Titanoxyd, die andere Titansäure (TiO^2) ist. Das Titanoxyd ist schwarz, das Hydrat dunkelbraun, dessen Lösung in Säuren violett. Die Titansäure ist weiss, wird beim Erhitzen vorübergehend gelb. Das Hydrat ist weiss, in Säuren auflöslich, die Lösung wird beim Erwärmen zersetzt, die ausgeschiedene Säure ist nicht mehr löslich. Eine saure Auflösung von Titansäure färbt sich in Berührung mit Zink in Folge stattfindender Reduction zu Oxyd blau. Titanoxyd und Titansäure mit Phosphorsalz in dem reducirenden Theile der Löthrorflamme erhitzt, geben eine violette Perle. — Ohne Anwendung.

Titan.

35. Tantal. 36. Niob.

Ta = 92,0. Nb = ?

§ 281. Hatchett, ein englischer Chemiker und Mineralog, entdeckte 1801 bei der Untersuchung eines ihm aus Massachusets in Nordamerika zugekommenen Minerals (Columbit) ein neues Metall, welches er Columbium nannte. Ekeberg zu Stockholm machte 1802 bei der Untersuchung eines yttererdehaltigen schwedischen Fossils (Yttrotantalit) eine ähnliche Entdeckung und nannte sein aufgefundenes Metall Tantalum. 1809 wies Wollaston die Identität beider Metalle nach. Der Name Tantal ist aber der übliche geblieben. Das hauptsächlichste Tantalerz ist der Tantalit, welcher ebenfalls von Eckeberg aufgefunden wurde; das Tantal ist darin als Säure in Verbindung mit Eisen- und Manganoxydul enthalten, doch haben die Tantalite verschiedener Fundorte keineswegs immer dieselbe Zusammensetzung, und zwar weder in quantitativer, noch in qualitativer Beziehung. Als H. Rose 1845 die bei Bodenmais in Bayern vorkommenden Tantalite untersuchte, fand er, dass in diesen die Tantalsäure durch zwei andere Säuren vertreten ist, welche zwei, wie es schien, vom Tantal verschiedene Metalle als Radicale enthielten. Er nannte diese beiden neuen Metalle, um ihre Beziehung zum Tantal anzudeuten, Niob und Pelop (nach Niobe und Pelops, den Kindern des Tantalus) und deren in den erwähnten Tantaliten enthaltene Sauerstoffverbindungen Niob- und Pelopsäure. Durch spätere

Tantal. Niob.

Columbium und Tantal sind identisch.

Untersuchungen hat sich jedoch Rose überzeugt, dass beide Säuren i der Zusammensetzung nicht qualitativ, sondern nur quantitativ verschied und beiden dasselbe Radical, für welches er den Namen Niob beibehie Grunde liege. Tantal und Niob sind beide unschmelzbar und wurden pulverförmigen Zustande als wenig zusammenhängende Rinden gewonn erscheinen schwarz, zersetzen nicht Wasser, verbrennen aber beim Erh der Luft unter starkem Erglühen zu Tantal- und Niobsäure (Ta^2O^3 und welche in Wasser und, auf diese Weise gewonnen, auch in Säuren unlösli die Metalle selbst werden nur von einem Gemenge aus Salpetersäure und wasserstoffsäure angegriffen.

37. Chrom.

Cr = 26,0.

Vorkommen des Chroms.

§ 282. Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt, als er da seit längerer Zeit zwar bekannte, seiner Zusammensetzung nach aber noch kannte sibirische rothe Bleierz einer wiederholten Untersuchung unterw erkannte das genannte Mineral als eine Verbindung von Bleioxyd mit eine eigenthümlichen Säure, deren metallisches Radical er auch in reinem Z abschied und mit dem obigen Namen belegte, welcher von dem griechischen χρῶμα, Farbe, abgeleitet ist, weil seine Verbindungen meistens schön sind. 1798 wurde, ebenfalls von Vauquelin, dasselbe Metall im Smara Beryll, 1800 von V. Rose im Serpentin und 1799 von Tessaert in ei dahin unbenutzt gebliebenen Eisenerze aufgefunden, welches nun den Chromeisenstein, Chromeisen erhielt. Im Smaragd, Beryll, Serpen Chromeisen ist das Chrom als Oxyd enthalten, auch ist das letztere Erz, nicht selten sehr massig sich vorfindet, das Material, welches theils unmi theils mittelbar zur Gewinnung vieler gegenwärtig für die Technik sehr gewordenen Chromverbindungen dient.

Chrommetall.

Das in sehr hoher Temperatur gewonnene, daher mehr oder weni sammengeschmolzene Chrom ist weissgrau, sehr spröde, verbrennt nicl Erhitzen an der Luft, wird auch von Säuren kaum angegriffen. Das Kalium oder Wasserstoff aus wasserfreiem Chromchlorid dargestellte Chr gegen ist leicht verbrennlich und wird von Säuren schnell angegriffen, viel riger dagegen das ebenfalls aus Chromchlorid mittelst Zink reducirte Meta

Chromsauerstoffverbindungen und deren Erkennung im Allgemeinen.

Mit Sauerstoff geht Chrom mehrere Verbindungen ein, von denen mit heit das Chromoxydul = CrO, Chromoxyd = Cr^2O^3 und die Chrom = CrO^3 bekannt sind; das sogenannte Chromhyperoxyd dürfte eine Verl von Chromoxydul mit Chromoxyd (dem Magneteisenstein entsprechend) sei CrO, Cr^2O^3. Die Existenz einer der Uebermangansäure entsprechenden chromsäure ist wohl wahrscheinlich, aber mit Sicherheit noch nicht fest; Die beständigste von diesen Verbindungen ist das Chromoxyd, welc wasserleeren Zustande grün erscheint, sich auch in Glasflüssen, ebenso im Phosphorsalz, mit schöner smaragdgrüner Farbe löst, welche in der innere rohrflamme unveränderlich ist (Unterschied von den durch Kupferoxyd ge Gläsern). Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des Chromoxyds Feuermalerei, auch benutzt man dasselbe zur Erkennung des Chroms auf nem Wege mit Hilfe des Löthrohrs. In pharmaceutischen Laboratorien k Rückstand von der Chlorwasserbereitung mittelst rothen chromsauren Kal concentrirter Salzsäure (vgl. S. 119) zur Gewinnung von Chromoxyd benut den, indem man die grüne Flüssigkeit, welche wasserhaltiges Chromchlo Chlorkalium enthält, mit kohlensaurem Natron fällt, den gesammelten und waschenen Niederschlag trocknet und glüht. Das wasserleere Chromchlori eben so wenig wie das wasserleere Aluminiumchlorid durch Eindampfen der wässerigen Lösung des wasserhaltigen Chromchlorids gewonnen werden, man muss zu diesem Behufe einen Strom trockenen Chlorgases über ein e inniges Gemeng aus Chromoxyd und Kohle leiten. Das Chromchlorid s sich in solchem Falle in dem vorderen Theile der Röhre in Gestalt prächt sichblüthrother krystallinischer Blätter ab. Es ist sehr feuerbeständig, in Wasser ganz unlöslich, von kochendem wird es allmälig zu einer grünen l

…dem Wasser nur eine äusserst geringe …
…after Erwärmung mit grüner Farbe …
… indem man einen Strom von …
…farbene wasserleere Chromchlor…
… erhitzt ist, leitet, wobei …
…mieden wird. Das Chromchlorür …
…einen Flüssigkeit auf; in Berührung …
… $Cr^2O\ Cl^3$ über. Aus der frischbereiteten …
…schlägt Kalilauge dunkelbraunes Chromoxyd …
… schnell sogar auf Kosten des Wassers …
…oxyduloxyd übergeht.

…re wird in sehr grossem Maassstabe in der Form …
…stellt. Das hierzu dienende chromhaltige Material …
…wesentlichen eine Verbindung von Chromoxyd mit Eis…
…gemahlen und geschlämmt mit kohlensaurem und salpet…
…agt im Flammenofen erhitzt, wobei das Chromoxyd sich …
…der Salpetersäure als der Luft zu Chromsäure oxydirt, welche …
…chromsaurem Kali sich verbindet. Die Masse wird dann mit Wass…
…wobei leicht lösliches gelbes chromsaures Kali nebst kieselsaurem …
Kali, von dem Gehalte des Minerals an Kieselsäure und Thonerde …
…d, in die Lösung übergehen. Durch Kohlensäure werden zunächst …
…re und die Thonerde abgeschieden und darauf durch Salpetersäure …
…sliche gelbe chromsaure Kali in weit weniger lösliches rothes oder …
…chromsaures Kali übergeführt, welches nun auskrystallisirt und durch …
… Krystallisation weiter gereinigt werden kann. Zur Abscheidung der Chr…
… aus diesem Salze befolgt man am zweckmässigsten das nachstehende …
…ington angegebene Verfahren.

Man löst 4—5 Unzen rothes chromsaures Kali in 40 Unzen heissem destillirtem …
…sser, lässt erkalten, giesst dann von dem abgeschiedenen Salz in eine …
…ge Porcellanmensur ab und fügt dazu unter Umrühren mit einem Glasstab…
…dem dünnen Strahle das anderthalbfache Volum englischer Schwefelsäure. …
…deckt das Gefäss mit einer Porcellanschaale und stellt es zum ruhigen Erkalten …
…des Inhalts durch 24 Stunden bei Seite. Man giesst nach Verlauf dieser Zeit …
Flüssigkeit von der in fast zolllangen rothen Nadeln auskrystallisirten Chromsäure …
…sammelt diese zuletzt in einem Trichter, dessen untere Oeffnung mittelst …
…groben Glasstücke lose verschlossen wird, lässt gut abtropfen und bringt …
mittelst eines Porcellan-, Glas- oder Platinspatels die Krystalle auf einen …
…getrockneten Dachziegel, welchen man nach einiger Zeit mit einem …
vertauschen kann, und lässt die Krystalle mit einer Porcellanschaale oder …
Glocke bedeckt an einem trockenen Orte durch 24 Stunden darauf liegen, …
die anhängende Schwefelsäure möglichst vollständig eingesogen werde. …
werden die trockenen Krystalle in ein weitmündiges, mit gut schliessendem …
Stöpfen versehenes Gefäss gethan.

Die mehrentheils aus Schwefelsäure bestehende Mutterlauge kann zu vielen Zwecken …
…geringer Gehalt an Chromsäure und schwefelsaurem Kali ohne Nachtheil ist, …
werden, so z. B. zur Bereitung von Baldriansäure aus Amylalkohol, von concentrirtem …
…essigsaurem Natron.

Die krystallisirte Chromsäure ist, wie das zweifach-chromsaure Kali …
frei, schmilzt in der Hitze, wobei die schöne rothe Farbe fast in das …
übergeht, leicht und wird bei stärkerem Erhitzen in Sauerstoff, welcher …
entweicht, und Chromoxyd zersetzt. Sie ist in Wasser sehr löslich, …
…rirte Lösung erscheint gelbroth, die verdünnte röthlichgelb gefärbt, die …
…ungsvermögen ist überhaupt sehr gross. Sie gehört zu den energischesten …
…dationsmitteln und muss mit grosser Vorsicht gehandhabt werden. Sie …
organische Gebilde höchst corrodirend ein und wird überhaupt durch …
oxydirbaren Stoffe zersetzt und zu Chromoxyd reducirt. Wenig …
Aether auf krystallisirte Chromsäure getröpfelt, entflammt sich …
man ein wenig Chromsäure mit einer wässerigen Lösung von Wasserstoff…
…oxyd zusammen, so färbt sich die Mischung tief blau, Aether entzieht …

Duflos, Apothekerbuch.

den färbenden Körper und schwimmt als dunkelblaue Schicht über der wässerigen Flüssigkeit. Der blaue Körper scheint eine der Uebermangansäure entsprechende Ueberchromsäure (Cr^2O^7) zu sein.

Chromsäuresalze. § 284. Mit den Basen verbindet sich die Chromsäure zu Chromsäuresalzen (*Chromates, Sales chromici*), welche in Wasser theils löslich (die Alkalisalze), theils unlöslich (die Salze der alkalischen Erden und basischen Schwermetalloxyde) sind, theils gelb, theils roth in verschiedenen Nüancen gefärbt erscheinen, und deshalb auch in der Malerei, Färbekunst u. s. w. Anwendung gefunden haben, so der chromsaure Baryt, das chromsaure Zinkoxyd und das neutrale chromsaure Bleioxyd ($PbOCrO^3$) unter dem Namen Chromgelb, das anderthalbbasische ($3PbO2CrO^3$) unter dem Namen Chromorange und das zweifach-basische ($2PbO, CrO^3$) unter dem Namen Chromroth oder auch Chromzinnober, ferner ein Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau unter dem Namen Chromgrün (grüner Zinnober). Doch wird zuweilen mit letzterem Namen auch das reine Chromoxyd selbst bezeichnet (das grüne Gemisch wird durch verdünnte Kalilauge schnell entfärbt, das ächte Chromoxyd wird nicht verändert). Die Alkalisalze der Chromsäure sind, wie schon erwähnt, in Wasser löslich, und zwar mit gelber oder orangerother Farbe, je nach dem Sättigungsgrade. — Wird ein Chromsäuresalz mit trockenem Kochsalz zusammengerieben und das Gemisch in einem Probircylinder oder einer kleinen tubulirten Retorte mit angefügter Vorlage mit concentrirtester Schwefelsäure übergossen, so tritt sogleich oder bei schwachem Erwärmen ein höchst ätzender gelbrother Dampf auf, welcher sich zu blutrothen Tropfen verdichtet und Chromacichlorid ($CrCl^3 2CrO^3$) ist oder auch als gechlorte Chromsäure ($Cr{Cl \atop O^2}$) betrachtet werden kann (vgl. S. 123). — Mit concentrirter Salzsäure erwärmt geben die Chromsäuresalze Chlor und eine grüne Lösung von wasserhaltigem Chromchlorid. Die Reduction der Chromsäure geht aber unter solchen Verhältnissen auch bei Anwendung von weniger concentrirter Salzsäure sehr schnell von statten, wenn zu der heissen salzsauren Mischung tropfenweise Weingeist zugefügt wird, wobei gleichzeitig gechlorte Substitutionsproducte des Weingeistes entweichen, wie man leicht durch den Geruch wahrnehmen kann. Es ist letzteres Verfahren die bequemste Erkennungsweise der Chromsäuresalze, löslichen und unlöslichen, auf nassem Wege, und kann auch bei der Untersuchung der oben erwähnten bleiischen Chromfarben benutzt werden, welche, wie sie im Handel vorkommen, mehrentheils verdünnende wohlfeile Beimengungen (schwefelsaures Bleioxyd, Schwerspath, Gyps) enthalten, wie schon aus den verschiedenen Preisabstufungen hervorgeht.

Chromfarben.

§ 285. Von Chromsäuresalzen sind in chemischer Beziehung besonders die Kalisalze wichtig, nämlich:

Saures chromsaures Kali. a) das rothe oder zweifach-chromsaure Kali (*Kali chromicum rubrum s. bichromicum, Bichromas kalicus*). Es ist gegenwärtig ein wichtiger Handelsartikel und wird aus Nordamerika in grosser Menge importirt. Es bildet grosse gelbrothe wasserleere Krystalle ($KO2CrO^3 = 147{,}2$), schmilzt noch unterhalb der Rothglühhitze ohne Zersetzung, und zerfällt erst in höherer Temperatur in neutrales (gelbes) chromsaures Kali, Chromoxyd und Sauerstoff, welcher letzterer gasförmig entweicht. Es erfordert 10 Th. kaltes Wasser zur Auflösung, viel weniger von heissem, ist in Weingeist unlöslich, die Lösung ist orangeroth, wirkt ätzend und innerlich giftig. Papier, Baumwolle, Leinwand oder Kattun damit getränkt und getrocknet, verglimmen beim Erwärmen wie Zunder (daher die Anwendung solcher Baumwolle als Moxa). Ein mit der Salzlösung getränktes Papier färbt sich beim Trocknen am Lichte dunkler, nicht im Dunkeln (daher die Anwendung zu Lichtbildern). — Chromsaures Kali mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert Sauerstoffgas (ungefähr 16 % vom Gewichte des Salzes betragend), und schwefelsaures Chromoxydkali bleibt zurück, nämlich:

$$KO2CrO^3 + 4HOSO^3 = KOC^2O^3 4SO^3 + 3O + 4HO.$$

Beim Erkalten geht aber gewöhnlich die Retorte zu Grunde, es sei denn, dass man einen grossen Ueberschuss an Schwefelsäure anwendet. — Mit Salzsäure erwärmt liefert es Chlorkalium, Chromchlorid und Chlor (vgl. S. 119). Ist die Salzsäure verdünnt und in unzureichender Menge vorhanden, so ist die Zersetzung

unvollständig und es krystallisirt beim Erkalten chromsaures Chlorkalium (= $KCl2CrO^3$) aus.

Neutrales chromsaures Kali.

b) Gelbes oder einfach-chromsaures Kali (*Kali chromicum flavum s. neutrale, Chromas kalicus*) entsteht, wenn man 1 Th. vollkommen trockenes reines einfach-kohlensaures Kali oder 1½ Th. zweifach-kohlensaures Salz in 4 Th. heissen Wassers löst und dazu 2 Th. gepulvertes rothes chromsaures Kali zufügt. Unter Aufbrausen entweicht Kohlensäure und aus der filtrirten Lösung krystallisirt bei langsamem Verdunsten das Salz in schönen citrongelben Krystallen von der Form des schwefelsauren Kali's aus, deren Zusammensetzung den Verhältnissen: $KOCrO^3$ = 97,2 entspricht. Es ist in Wasser sehr reichlich löslich, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung besitzt auch bei grosser Verdünnung eine schöne citrongelbe Farbe, wird aber durch Zusatz einer Säure, selbst Kohlensäure, gelbroth durch Bildung von zweifach-chromsaurem Salze. Die Lösung veranlasst in Lösungen solcher Salze, deren Basen mit Chromsäure unlösliche oder wenig lösliche Verbindungen eingehen, verschieden gefärbte Niederschläge, welche Verbindungen der Chromsäure mit den bezüglichen Basen sind, und es gründet sich hierauf die Anwendung des chromsauren Kali's als Reagens. — Das im Handel vorkommende Salz ist nicht selten mit beträchtlichen Mengen schwefelsauren Kali's, welches mit dem chromsauren in jedem Verhältnisse krystallisirt, ebenso mit Chlorkalium (besonders das in Form eines trockenen Salzpulvers vorkommende Salz) verfälscht. Um dies zu ermitteln, mischt man eine gewogene Menge des fraglichen Salzes mit gleich viel Salmiak und glüht. Der Glührückstand ist Chlorkalium und Chromoxyd, dessen Gewicht mit 2,55 multiplicirt als Product die entsprechende Menge chromsaures Kali giebt. Oder man löst von einer Portion des fein zerriebenen Salzes 0,324 Grmm. in einem Kölbchen auf, fügt zunächst 4 Grmm. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure (spec. Gew. 1,115) und darauf eine Auflösung von 1,662 Grmm. Iodkalium in der 10fachen Menge Wasser hinzu und schüttelt. Augenblicklich findet Ausscheidung von Iod statt, welches in dem überschüssigen Iodkalium gelöst bleibt, nämlich:

Dessen quantitative Prüfung.

$$2KOCrO^3 + 6KI + 8(HOSO^3 + Aq.) =$$
$$5KOSO^3 + Cr^2O^3 3SO^3 + 8HO + 3KI^2 + Aq.$$

Die Menge des ausgeschiedenen Iods steht im genauen Verhältnisse zur Menge vorhandener Chromsäure, folglich auch vorhandenen chromsauren Kali's. Indem man nun erstere mittelst einer titrirten Lösung von unterschwefeligsaurem Natron ermittelt, ergiebt sich daraus auch sogleich die Menge chromsauren Kali's. Man hat zu diesem Zwecke nur nöthig, die Menge des verbrauchten unterschwefeligsauren Natrons durch 3,827 zu theilen. Der Quotient ist gleich der Menge vorhanden gewesenen einfach-chromsauren Kali's, denn

1) $\overbrace{2KOCrO^3}^{194,4} = 3I$ (wie aus obiger Gleichung hervorgeht),

2) $3I + \overbrace{6(NaOS^2O^2 5HO)}^{744} = 3NaI + 3NaOS^4O^5 + Aq.$,

3) $\frac{744}{194,4} = 3,827$, folglich

4) $\frac{744}{3,827} = 194,4$, somit $\frac{x\ NaOS^2O^2 5HO}{3,827} = x\ KOCrO^3$.

38. Vanadin.

V = 68,5.

Vanadin.

§ 286. Del Rio, Professor der Mineralogie in Mexiko, machte 1801 bei der Untersuchung eines bei Zimapan in Mexiko vorkommenden Bleierzes die Entdeckung eines neuen Metalls, dem er, weil dessen Salze roth gefärbt erschienen, den Namen Erythronium beilegte, liess aber später die Entdeckung fallen, der Ansicht von Collet-Descotils sich anschliessend, dass das Bleierz von Zimapan chromsaures Bleioxyd sei. 1830 entdeckte Sefström, Bergmeister zu Fah-

lun, in dem Eisen, welches aus Erzen von Taberg in Schweden gewonnen wird, ein neues Metall, dem er den aus der nordischen Mythologie entlehnten Namen Vanadin gab, und von dem bald darauf Wöhler nachwies, dass es mit dem Erythronium von Del Rio identisch sei, dessen Bleierz keineswegs als chromsaures, sondern als vanadinsaures Bleierz sich verhalte. Die chemischen Verhältnisse des Vanadins wurden hauptsächlich durch Berzelius ermittelt und festgestellt.

Vanadin. Das reine Vanadin in dem Zustande, wie es beim Erhitzen von ammoniakalischem Vanadinchlorid in einem Strome trockenen Ammoniakgases erhalten wird, ist fast silberweiss, stark glänzend, pulverisirbar, unschmelzbar, zersetzt nicht das Wasser; an der Luft erhitzt, entzündet es sich noch vor dem Rothglühen und verbrennt zu schwarzem Oxyde, wird nur von Salpetersäure und Königswasser angegriffen und aufgelöst; die Auflösung ist dunkelblau gefärbt. Es liefert mit Sauerstoff drei Verbindungen, Vanadinsuboxyd, VO, welches weder mit Säuren noch mit Basen sich vereinigt, Vanadinoxyd, VO^2, welches ein amphoteres Verhalten darbietet, und Vanadinsäure, VO^3. Die Auflösung der Vanadinoxydsalze ist blau gefärbt; Ammoniak bringt darin einen braunen Niederschlag hervor, welcher durch ein Uebermaass von Ammoniak nicht gelöst wird. Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung, Schwefelammonium erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelvanadin, welches durch mehr Schwefelammonium mit tiefer Purpurfarbe aufgelöst wird. Galläpfelaufguss verhält sich wie gegen Eisenoxydlösung. Die Verbindungen des Vanadinoxyds mit den Alkalien sind mit brauner Farbe in Wasser löslich, die Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff purpurroth.

Vanadinsäure. Die Vanadinsäure, durch Erhitzen des vanadinsauren Ammoniaks erhalten, ist rostfarben oder gelbroth, nur sehr wenig in Wasser löslich, viel mehr in Säuren und zwar mit gelber oder orangerother Farbe; beim Erhitzen verschwindet die Farbe, doch nicht immer. Durch viele desoxydirende Körper werden diese Auflösungen blau. Die vanadinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die Auflösung ist gelb oder auch farblos. Das vanadinsaure Ammoniak ist in einer gesättigten Auflösung von Salmiak unlöslich. Man benutzt diesen Umstand, um die Vanadinsäure von mehreren anderen Säuren und anderen Substanzen, mit denen sie gleichzeitig in Flüssigkeiten sich vorfindet, zu trennen. Die Vanadinsäure geht mit Vanadinoxyd mannigfache Verbindungen ein, welche im Wasser löslich sind. Die Farbe der Lösung ist purpurn, grün oder gelb. In Borax und Phosphorsalz löst sich die Vanadinsäure und ebenso auch das Vanadinoxyd in der äusseren Flamme zu einem klaren Glase auf, das von einem geringen Zusatz farblos, von einem grösseren aber gelb gefärbt ist; in der innern wird es schön grün, wie vom Chromoxyd. Das chromgrüne Glas bleibt aber auch in der äusseren Flamme grün. — Wegen der Seltenheit ohne Anwendung.

39. Uran.

U = 60.

Uran. § 287. Klaproth entdeckte 1789 in der Pechblende (Uranpecherz, wesentlich Uranoxyd-Oxydul), welche man bis dahin bald für ein Zinkerz, bald für ein Eisenerz gehalten hatte, ein neues Metall, welches er nach dem wenige Jahr vorher entdeckten Planeten Uranus nannte. Doch war das, was er und die späteren Bearbeiter des Urans bis 1841 für das reine Metall hielten, kein solches, sondern Uranoxydul, wie durch Péligot um diese Zeit nachgewiesen wurde, welcher auch die Darstellung des reinen Metalls lehrte. Neuerdings hat es Deville durch Zusammenschmelzen eines Gemenges aus Uranchlorür (durch Behandeln von mit Kohle gemengtem Uranoxyde im Chlorstrome gewonnen) und Chlorkalium mit Natrium dargestellt. Das reine metallische Uran, wie man es durch Reduction von Uranchlorür mittelst Kalium erhält, ist ein schwarzes unschmelzbares Pulver, welches an der Luft bei geringer Erwärmung sich entzündet und zu Uranoxydul verbrennt. Das von Deville dargestellte Uran war zu Kugel geschmolzen, welche zwar hart, aber doch einigermaassen hämmerbar waren und ein spec. Gew. = 18,4 besassen. Es zersetzt nicht Wasser, wird aber von verdünnten Säuren unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Es geht mit Sauer

stoff zwei Verbindungen ein, und bildet Uranoxydul, UO, welches basisch ist und mit Säuren grüne Salze liefert, die bei Zutritt der Luft sehr rasch sich höher oxydiren, und Uranoxyd, Ur^2O^3, das ein amphoterisches Verhalten darbietet, sich nämlich sowohl mit Säuren als auch mit Basen verbindet, daher es auch zuweilen Uransäure genannt wird. Dieses Uranoxyd ist gelb, giebt mit Säuren gelbe Auflösungen, worin säurefreie Alkalien gelbe Niederschläge veranlassen, welche Verbindungen von Uranoxyd (Uransäure) mit dem angewandten Alkali sind. Der im Handel unter dem Namen Uranoxyd (Urangelb) vorkommende Körper ist mehrentheils uransaures Ammoniumoxyd, nicht selten aber auch uransaures Natron = $NaO2Ur^2O^3 6HO$, durch Fällung einer sauren Uranoxydlösung mit Aetzammoniak oder Aetznatron. Wird zur Auflösung von Uranoxyd in einer Säure eine Auflösung von kohlensaurem Alkali zugefügt, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, welches durch mehr von dem kohlensauren Alkali zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst (Unterschied vom Eisenoxyd), durch einen Zusatz von säurefreiem Alkali aber vollständig gefällt wird. Dieses Verhalten ist besonders für das Uranoxyd charakteristisch und wird in Verbindung mit dem besondern Verhalten des Schwefelwasserstoffs, Schwefelammoniums, gelben Blutlaugensalzes und der Gallustinctur zu dessen Erkennung und Trennung von anderen Substanzen benutzt. Schwefelwasserstoff verhält sich gegen saure Uranoxydlösungen indifferent, Schwefelammonium bewirkt einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher wesentlich aus Uranoxydul besteht, das durch seine Löslichkeit in kohlensaurem Ammoniak von gleichzeitig gefällten Schwefelmetallen trennbar ist (H. Rose). Gelbes Blutlaugensalz und Gallustinctur geben rothbraune Niederschläge. Rhodankalium lässt die Lösung unverändert. Kohlensaurer Baryt fällt in der Kälte alles Uranoxyd nieder. Glasflüsse werden durch Uranoxyd eigenthümlich gelb gefällt, daher dessen Anwendung bei der Fabrikation bunten Glases und auch in der Porcellanmalerei. **Uransauerstoffverbindungen und deren Erkennung.**

§ 288. Als Material zur Gewinnung des Uranoxyds dient theils das Uranpecherz, worin das Uran als Uranoxydul-Oxyd mit anderen Sauerstoff- und Schwefelmetallen, Kieselsäure und Kalk gemengt enthalten, theils der Uranocher, welcher im Wesentlichen Uranoxydhydrat ist. Man verfährt hierbei folgendermassen: das Uranpecherz wird fein gepulvert und darauf in kleinen Portionen in eine geräumige Porcellanschaale eingetragen, worin sich auf 1 Th. des Erzes eine Mischung aus 1 Th. conc. Schwefelsäure, $^1/_2$ Th. Wasser und $^1/_2$ Th. roher conc. Salpetersäure befindet. Unter Aufbrausen und Entwickelung rother Dämpfe wird das Erz zersetzt. Man lässt die Mischung im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornsteine unter Umrühren eintrocknen, bringt dann die Masse in einen hessischen Tiegel, erhitzt darin von Neuem stärker, aber nicht bis zum Glühen, um die überschüssige Säure zu entfernen, nimmt dann den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt abermals, lässt das Filtrat im Sandbade sich concentriren, filtrirt von Neuem und vermischt die concentrirte klare Lösung mit einer concentrirten Lösung von 2 Th. rohem krystallisirten essigsauren Natron (sogenanntem Rothsalz). Es entsteht ein krystallinischer gelber Niederschlag von essigsaurem Uranoxyd-Natron ($NaOUr^2O^3 2\bar{A}c$), welches in einer überschüssiges essigsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit unlöslich ist. Man giesst nach einiger Zeit das Ganze auf ein leinenes Seihetuch, lässt abfliessen, presst aus, zertheilt den Pressrückstand in wenig Wasser, fällt abermals durch Zusatz von $^1/_4$—$^1/_3$ krystallisirtem essigsauren Natron, giesst auf das Seihetuch zurück, lässt abfliessen und presst von Neuem (der getrocknete Niederschlag wird von 16 Unzen uranreichen Erzes 13—14 Unzen betragen. Man löst endlich in destillirtem Wasser und fällt mit Aetzammoniak oder Aetznatronlauge. Der Niederschlag ist in erstem Falle uransaures Ammoniak, im zweiten uransaures Natron. Die Auflösung des uransauren Ammoniaks in concentrirtem Essig ist ein treffliches Reagens auf Phosphorsäure (vgl. S. 157). **Bereitung von Uranoxyd.**

40. Mangan.

(Manganum, Manganesium.)

Mn = 27,5.

§ 289. Das Mangan ist ein im Mineralreiche sehr verbreitetes Metall, mehrentheils oxydirt vorkommend. Der sogenannte Braun- **Mangan.**

Mangan. stein, das am häufigsten vorkommende Manganerz, bei den Alten *Magnesia nigra* genannt und lange Zeit mit dem Magneteisenstein *(Lapis Magnes)* verwechselt (daher auch der Name *Lapis spurius*), wurde erst 1740 von Pott in Berlin und mit noch grösserer Bestimmtheit 1774 von Scheele als ein eigenthümliches Erz, zu dessen wesentlichen Bestandtheilen Eisen nicht gehöre, erkannt, und noch in demselben Jahre stellte Gahn die reine metallische Grundlage, das Braunsteinmetall oder Mangan, daraus dar. Dieses hat eine weissgraue Farbe, ist sehr spröde, weniger hart als Gusseisen, lässt sich pulvern, besitzt ein specif. Gewicht = 8, schmilzt nur in sehr hoher Temperatur, zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird von wässerigen Säuren sehr rasch aufgelöst; in der Auflösung ist das Metall als Manganoxydul enthalten.

Mangansauerstoffverbindungen. Mit Sauerstoff geht das Mangan theils unmittelbar, theils mittelbar fünf Verbindungen ein, nämlich Manganoxydul = MnO, Manganoxyd = Mn^2O^3, Manganhyperoxyd = MnO^2, Mangansäure = MnO^3 und Uebermangansäure = Mn^2O^7. Die drei ersteren Oxydationsstufen kommen im Mineralreiche ziemlich häufig vor; das Manganoxydul, welches eine starke Base ist, immer mit andern Körpern, welche Säuren sind, oder die Stelle einer solchen vertreten, verbunden, so mit Kohlensäure im Manganspath, mit Kieselsäure im Mangankiesel, und mit Manganoxyd im Hausmannit oder Schwarzmanganerz; das Manganoxyd kommt theils für sich (Braunit), theils als Manganoxydhydrat (Manganit oder Glanzmanganerz) vor. Das natürliche Manganhyperoxyd führt im reinen Zustande den Namen Pyrolusit (Weichmanganerz, Graumanganerz) und macht, mehr oder weniger mit anderen Manganerzen gemengt, den Braunstein des Handels (*Manganum oxydatum nativum Ph. Bor.*) aus (vgl. § 291). Alle diese Manganerze werden im feingepulverten Zustande durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt und das Mangan als Manganchlorür aufgelöst. Diejenigen welche das Mangan höher als zu Manganoxydul oxydirt enthalten, veranlassen dabei die Entwickelung von Chlor.

Die Erkennung des Mangans in diesen und anderen natürlichen Manganverbindungen geschieht sehr leicht sowohl auf trockenem als auf nassem Wege:

Erkennung des Mangans in seinen Verbindungen. a) Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahts eine Perle von kohlensaurem Natron ohne oder mit etwas Salpeter, bringt auf diese eine sehr kleine Probe von dem auf Mangan zu prüfenden Körper und erhitzt in der äussern Löthrohrflamme — bei Vorhandensein von Mangan färbt sich die Perle durch Bildung von mangansaurem Natron blaugrün; in der innern Flamme verschwindet die Farbe, erscheint aber in der äussern von Neuem. Oder man bringt auf ein Silberblech einige Tropfen concentrirte Kalilauge und ein Körnchen Salpeter darauf ein wenig von der sehr fein gepulverten Substanz und erhitzt dann über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen — bei Gegenwart von Mangan färbt sich die Probe durch Bildung von mangansaurem Kali blaugrün.

b) Man mischt eine kleine Probe von dem zu prüfenden Körper mit zweifach schwefelsaurem Kali, erhitzt die Mischung auf Platinblech über der Weingeistlampe bis zum schwachen Glühen, wodurch schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird, löst dann in einem Probircylinder in wenig Wasser auf, fügt von dieser Lösung zu einem erwärmten Gemisch aus braunem Bleihyperoxyd und mässig verdünnter Salpetersäure, schüttelt und verdünnt dann mit Wasser — die Flüssigkeit erscheint nach Ablagerung des überschüssigen Bleihyperoxyds durch entstandene Uebermangansäure schön roth gefärbt.

§ 290. Das Manganoxydul, dessen Reindarstellung, wegen seiner grosse

Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Reagentien.

Neigung, sich höher zu oxydiren, schwierig ist, bildet im Allgemeinen die Grundlage der Mangansalze, denn die Manganoxydsalze haben nur eine sehr geringe Beständigkeit. Die **Manganoxydulsalze** (*Sales manganosi*) sind theils in Wasser löslich (z. B. das schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure und die Haloidsalze), theils nicht (z. B. das kohlensaure, phosphorsaure, weinsaure). Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Manganoxydulsalze und ebenso der entsprechenden Manganhaloidsalze ist neutral, farblos oder schwach röthlich gefärbt, nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf (Unterschied von den Eisenoxydulsalzen); säurefreies, fixes und flüchtiges Alkali bringen darin einen weissen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, welcher an der Luft durch Aufnehmen von Sauerstoff allmälig in Oxydhydrat übergeht, daher zunächst gelb, dann hellbraun, endlich dunkelbraun sich färbt. Ist die Mangansalzlösung zunächst mit viel Salmiak versetzt worden, und wird dann Ammoniak zugesetzt, so entsteht nun kein Niederschlag (übereinstimmend mit den Magnesiasalzen); wird aber nun Schwefelammonium zugesetzt, so entsteht ein fleischfarbener Niederschlag von Schwefelmangan (wesentlicher Unterschied von den Magnesiasalzen). Kohlensaure Alkalien veranlassen einen weissen Niederschlag von wasserhaltigem basischen kohlensauren Manganoxydul, welcher beim Trocknen einen Stich in das Röthliche annimmt. Wird die Manganlösung vor dem Zusatze des Alkali's mit einer hinreichenden Menge von wässeriger Blausäure versetzt, so entsteht beim Hinzufügen von Kali ein hellrother Niederschlag, welcher bei weiterem Zusatze von Kali sich löst; die Lösung ist bräunlich, trübt sich nach kurzer Zeit und es bildet sich darin ein grünlicher Niederschlag, welcher bei hinreichender Menge von Blausäure durch weiteren Zusatz von Kali zum Verschwinden gebracht werden kann. In der Lösung, welche nun Kalium-Mangancyanid enthält, bringt Schwefelammonium (vgl. unten) keinen Niederschlag hervor, wohl aber Salzsäure, wovon aber eine grössere Menge den Niederschlag wieder zersetzt und löst. — Die Lösung der Manganoxydulsalze wird ferner nach Zusatz von wenig Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (Unterschied von Arsen, Zinn, Antimon, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin), und ebenso auch nicht, nachdem die salzsäurehaltige Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Natron versetzt worden (Unterschied vom Zink). Wird aber eine viel freie Salzsäure enthaltende Manganoxydul- oder Manganchlorürlösung zunächst mit einem Uebermaasse von Aetzammoniak, wobei durch das entstandene Chlorammonium die Fällung von Manganoxydulhydrat verhindert wird (Unterschied von Thonerde), und dann mit Schwefelammonium versetzt, so entsteht, wie schon im Vorhergehenden angeführt, ein blassöthlicher (fleischfarbener) Niederschlag von Schwefelmangan. Diese Reaction ist sehr charakteristisch. Sie kann aber natürlicherweise nicht wahrgenommen werden, wenn die Flüssigkeit auch gleichzeitig Spuren von Eisen enthält. Dieses letztere muss vorher entfernt werden, was auf die Weise geschieht, dass man zunächst die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, dann etwas chlorsaures Kali zufügt und kocht, um das Eisen auf die höchste basische Oxydationsstufe überzuführen, darauf nach Austreibung allen überschüssigen Chlors Aetzammoniak in Ueberschuss zusetzt, filtrirt und zu dem Filtrate nun Schwefelammonium zumischt. — Gallustinctur ist ohne Wirkung auf die Manganoxydullösung; gelbes Blutlaugensalz bringt einen schwach röthlichweissen, rothes Blutlaugensalz einen braunen Niederschlag hervor. — Ist die auf Mangan zu prüfende Flüssigkeit von Salzsäure und anderen desoxydirenden Substanzen frei, so kann damit auch die S. 518 beschriebene Prüfung mittelst Salpetersäure und braunen Bleihyperoxyds, und ebenso auch bei Anwesenheit von Salzsäure die Prüfung mittelst kohlensauren Natrons in der äussern Löthrohrflamme oder durch Erhitzen mit Aetzkali auf Silberblech ausgeführt werden. Auf gleiche Weise lassen sich auch in Wasser unlösliche Mangansalze als solche erkennen. Um die Prüfung mit Bleihyperoxyd auszuführen, genügt es, etwas von dem fraglichen Körper in wenig Salpetersäure oder Schwefelsäure zu lösen und von dieser Lösung nun zu der erhitzten Mischung aus Bleihyperoxyd und mässig verdünnter Salpetersäure zuzufügen. Die Prüfung mit kohlensaurem Natron oder mit Kalilauge kann unmittelbar mit der fraglichen Substanz vorgenommen werden, vorausgesetzt, dass organische Säuren oder desoxydirende Stoffe im Allgemeinen nicht vorhanden sind, gegenfalls muss etwas Salpeter zugefügt werden.

Die quantitative Bestimmung des Mangans geschieht in der Form von Manganoxyd-Oxydul, worin das durch Fällung der Manganoxydul- oder Manganchlo-

Quantitative Bestimmung des Mangans.

rürlösung mit kohlensaurem Natron gewonnene kohlensaure Manganoxydul oder das durch Fällung mit Aetznatron gewonnene Manganoxydulhydrat durch anhaltendes Glühen im Platintiegel verwandelt wird. Das Manganoxydul-Oxyd zeigt die constante Zusammensetzung $MnO, Mn^2O^3 = 114,5$. 100 Th. desselben entsprechen demnach 93 Th. Manganoxydul und 72,2 Manganmetall.

Manganverbindungen von pharmaceutischem Interesse sind die nachfolgenden.

Braunstein

§ 291. 1. Braunstein *(Manganum oxydatum nativum, Magnesia nigra, Sapo vitriariorum, Lapis spurius).* Das im Handel diesen Namen führende Manganerz besteht zwar im Wesentlichen aus Manganhyperoxyd ($MnO^2 = 43,5$), enthält aber stets nicht allein anderweitige sauerstoffärmere Manganerze, sondern auch verschiedenartige fremde Mineralsubstanzen (kohlensauren Kalk, Schwerspath, Eisenoxyd, Thon, Quarz) beigemengt. Das reine natürliche Manganhyperoxyd, von den Mineralogen

Manganhyperoxyd.

Pyrolusit (gebildet aus πῦρ, Feuer, und λύω, waschen, weil es zum Entfärben des Glases beim Schmelzen zugesetzt wird, worauf sich auch der Name *Sapo vitriariorum,* Glasmacherseife, bezieht) genannt, erscheint strahlig-krystallinisch oder auch in rhombischen Prismen krystallisirt, besitzt Metallglanz, eine stahlgraue Farbe und giebt zerrieben ein graphitfarbenes Pulver und auf unglasirtem Porcellan einen ebenso gefärbten Strich. In gelinder Rothglühhitze wird es unter Abgabe von $^1/_4$ seines Sauerstoffs zu Manganoxyd (Mn^2O^3), in starker Hellrothglühhitze unter Abgabe von $^1/_3$ seines Sauerstoffes zu Manganoxydoxydul ($Mn^3O^4 = MnO, Mn^2O^3$) reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt es die Hälfte seines Sauerstoffes ab und wird demnach zu schwefelsaurem Manganoxydul. — Mit der doppelten Menge Kalihydrat geglüht, liefert es eine dunkelgrüne Masse, welche im Wesentlichen aus mangansaurem Kali besteht und schon lange unter dem Namen mineralisches Chamäleon bekannt ist, weil die Auflösung desselben in Wasser, welche Anfangs eine dunkelgrüne Farbe besitzt, allmälig durch Blau, Violett und Purpur in Carmoisinroth übergeht, und endlich unter Absatz von Manganhyperoxydhydrat sich entfärbt. — Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, veranlasst es für je 1 Aequiv. (43,5) die Bildung von Wasser und das Freiwerden von 1 Aequiv. Chlor (35,5), und wird dabei in Manganchlorür verwandelt, nämlich:

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Hierauf gründet sich die grossartige Verwendung von Braunstein in der chemischen Technik und in den auf der Wirksamkeit des Chlors beruhenden verschiedenen Industriezweigen. Je grösser aber der Gehalt des Braunsteins an Substanzen, welche kein Hyperoxyd sind, also an sauerstoffärmeren Sauerstoff-Manganverbindungen, desto geringer ist die Ausbeute an Chlor bei der Behandlung einer gegebenen Gewichtsmenge desselben mit Salzsäure, und desto grösser ist der relative Verbrauch an letzterer. Es consumiren z. B.:

Verhalten der verschiedenen Manganoxyde gegen Salzsäure.

a) 100 Gewichtsth. Manganhyperoxyd 167,4 wasserleere Salzsäure und liefern 81,4 Chlor ($MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$).

b) 100 Gewichtsth. Manganoxyd 138,2 wasserleere Salzsäure und liefern 44 Chlor ($Mn^2O^3 + 3HCl = 2MnCl + 3HO + Cl$).

c) 100 Gewichtsth. Manganoxydoxydul 127,2 wasserleere Salzsäure und liefern 31,0 Chlor ($MnOMn^2O^3 + 4HCl = 3MnCl + 4HO + Cl$).

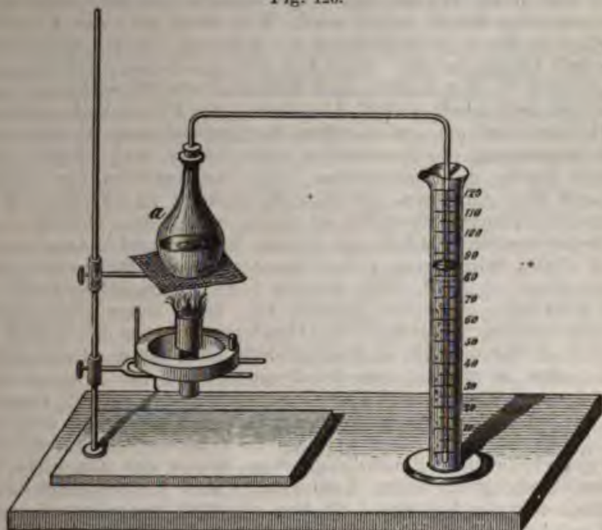
Dazu kommt, dass, wie schon erwähnt, der Braunstein des Handels ausserdem noch mancherlei fremde Substanzen (Wasser, Kalkspath, Schwerspath, Eisenoxyd) enthält, welche dessen Gehalt in einem gegebenen Gewichte mehr oder

eniger vermindern und wohl auch Salzsäure consumiren (Kalkspath, Eisenoxyd). Es geht somit aus diesem Allen hervor, dass es für den Braunsteinconsumenten sehr wichtig ist, bei Ankauf grosser Quantitäten davon, denselben zuvor auf seinen Werth, oder, was dasselbe ist, auf seinen procentischen Gehalt an chlorentwickelndem Sauerstoff im Allgemeinen zu prüfen, und nicht selten werden von Fabrikanten dahin gehende Anfragen an den Apotheker gestellt. Es sollen daher im Nachfolgenden einige zu solchem Ziele führende Untersuchungsmethoden mitgetheilt werden:

Quantitative Prüfung des Braunsteins.

a) Man übergiesst in einem Kochfläschchen (Fig. 126, *a*) 100 Centigrmm. oder 1 Grmm. von der höchst fein gepulverten Braunsteinprobe mit 10 Grmm. stärkster

Fig. 126.



Salzsäure, verschliesst das Fläschchen mit einem luftdicht schliessenden tubulirten Kautschuckstöpsel, worin ein Gasableitungsrohr eingepasst ist, dessen äusserer längerer Schenkel in den in 100 C.-C. getheilten Messcylinder, der eine Auflösung von 10 Grmm trockenem kohlensauren Kali in 60—80 C.-C. Wasser enthält, bis auf den Boden eintaucht, und erhitzt dann über der Weingeistlampe Anfangs gelinde, allmälig stärker und fährt damit fort, bis alles Schwarze verschwunden ist. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, nimmt man den Kochapparat schnell vom Feuer hinweg, giesst den Messcylinder bis zum 100sten Theilstriche mit destillirtem Wasser voll, schüttelt um und verfährt mit dieser Flüssigkeit ganz so wie S. 493 bei der Prüfung des Chlor-Kalks angegeben, aber mit dem Unterschiede, dass zur Bereitung der Eisenflüssigkeit nicht 15,5 Grane, sondern 196 Centigrmm. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul augewandt werden. Da nun jeder Volumtheil von der alkalischen Flüssigkeit einem Centigrmm. Braunstein entspricht, die in Anwendung genommenen 196 Centigrmm. Eisenoxydulsalz aber 25 Centigrmm. Chlor zur Oxydation bedürfen, so drücken auch diese letzteren die Ausbeute an Chlor aus, welche von den den verbrauchten Volumtheilen der alkalischen Lösung gleichwerthigen Centigrammen Braunstein geliefert worden ist. 1 Aeq. Chlor = 35,5 entspricht 1 Aeq. reinem Manganhyperoxyd = 43,5; 25,0 Chlor sind folglich = 30,7 reinem Hyperoxyd. Hätte man demnach reines Hyperoxyd zur Prüfung verwandt, so würden zur Oxydation von 196 Centigrmm. schwefelsaurem Eisenoxydul zwischen 30 und 31 Volumth. von der alkalischen Flüssigkeit erforderlich gewesen sein. Da aber in allen Fällen der Braunstein des Handels mehr oder weniger geringhaltiger ist, so wird bei Prüfung von käuflichem Braunstein der Verbrauch von Chloralkaliflüssigkeit jedenfalls immer mehr als 30 Volumtheile betragen, doch wird gewöhnlich noch soviel davon übrigbleiben, dass man mit dem Reste den Versuch zur Controle noch einmal wird wie-

Quantitative Prüfung des Braunsteins

derholen können. Um den der Chlorausbeute entsprechenden absolute[n] stoffgehalt des Braunsteins kennen zu lernen, hat man nur nöthig erste[n] 2,2162 zu theilen, denn in der That giebt das Aequivalent des Chlors dur[ch] getheilt als Quotient das Doppelte vom Aequivalent des Sauerstoffs, $\frac{35,5}{2,2162} = 16$. — Im Handel wird der Werth des Braunsteins gewöhnlic[h] eine Zahl ausgedrückt, welche die dem Braunstein äquivalente Menge rei[n] peroxyds angiebt. Man erhält diese Zahl, wenn man die die Chlorausbe[ute] drückende Zahl mit 1,2253 multiplicirt, denn in der That ist 35,5 × 1,2253

mittelst Kleesäure,

b) Man wäge 3 Grmm. des fein zerriebenen Braunsteins ab, bringe si[e] Setzkölbchen und giesse Wasser und etwas concentrirte Schwefelsäure da[zu], dass eine dünnflüssige Masse erzielt wird. Nun stelle man das Kölbchen [a]Wage, daneben in einem Schächtelchen 8—9 Grmm. krystallisirte Kleesä[ure], bringe Alles in's Gleichgewicht. Nachdem dies geschehen, bringe man di[e] säure ohne Verlust in den Kolben und befördere die Einwirkung durch [...] Umschütteln. Es entwickelt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit erwärmt s[ich], das ganze Gefäss wird um das Gewicht der entwickelten Kohlensäure l[eichter]. Nachdem die Zersetzung des Braunsteins vollendet ist, was an dem Versch[winden] der schwarzen Farbe des Braunsteins, dem Hervortreten der Ockerfa[rbe des] Eisenoxyds und dem Aufhören der Gasentwickelung zu erkennen ist, b[estimmt] man den Gewichtsverlust. Derselbe ist genau gleich dem Gehalt an rein[em] peroxyd. Dieses besteht nämlich aus 1 Aeq. Mangan und 2 Aeq. Sauerst[off], Kleesäure ist C^2O^3; tritt hierzu 1 Aeq. Sauerstoff vom Braunstein, so e[ntstehen] 2 Aeq. Kohlensäure = $2CO^2$. Nun wiegen 1 Aeq. Manganhyperoxyd und Kohlensäure sehr nahe gleichviel, nämlich 44. Da 3 Grmm. Braunstein z[ur Prü]fung angewandt wurden, so giebt $^1/_3$ des Gewichtsverlustes den Gehalt in 1 und man hat dann nur mit 100 zu multipliciren, also nur das Decimalkom[ma zwei] Stellen nach rechts zu rücken, um den Procentgehalt des Braunsteins an oxyd zu erfahren. Angenommen, der Gewichtsverlust habe 2 Grmm. b[etragen], so enthält 1 Grmm. Braunstein $^2/_3$ = 0,666 Grmm. Superoxyd, und der I gehalt beträgt sonach 66,6. Der etwaige Gewichtsverlust durch die n Kohlensäuregas verdunstete Feuchtigkeit wird durch das höhere Gewich[t des in] dem Kölbchen zurückgebliebenen Kohlensäuregases im Vergleich zum [Gewicht] der Luft, womit ursprünglich das Kölbchen angefüllt war, compensirt (vgl in s. Commentar B. 2, S. 124, und Lehrbuch der Titrirmethode S. 167).

mittelst Iodkalium.

c) Man übergiest in einem kleinen Kolben von passender Grösse, auch bequem mit einem Kork verschlossen werden kann, 80 Grane (oder 8 Iodkalium mit der 10fachen Menge Wasser, schüttelt, um die Auflösung z[u beför]dern, fügt dann 135 Grane ($13^1/_2$ Grmm.) mit dem fünffachen Gewichte verdünnte reine concentrirte Schwefelsäure (also *Acidum sulfuricum dilu[tum]* *Bor.*) hinzu (wobei die Mischung zunächst ungefärbt bleiben muss, gegenf[alls ist das] Iodkalium iodsäurehaltig, daher zu dem Zwecke unbrauchbar ist) und 10 Grane (1 Grmm.) von dem zum feinsten Pulver zerriebenen Braunstei[n], verschliesst den Kolben und schüttelt, bis nichts Schwarzes mehr am Bod[en], und fügt dann von einer titrirten Lösung von unterschwefeligsaurem Natro[n unter] Umschütteln soviel hinzu, als erforderlich, um das frei gewordene Iod wi[eder zu] entfernen, somit die rothbraune Flüssigkeit zu entfärben. Die verbraucht[e Menge] krystallisirten unterschwefeligsauren Natrons durch 5,7 getheilt, giebt als ([Quotien]ten die entsprechende Menge Manganhyperoxyd. Der Vorgang bei dieser auszuführenden und grosse Genauigkeit gewährenden Prüfungsweise läs[st sich] durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:

$$\text{a) } \overbrace{MnO^2}^{43,5} + \overbrace{2KI}^{332} + \overbrace{2(HOSO^3 + 245\ Aq.)}^{588} = KOSO^3 + MnOSO^3 \ldots$$
$+ Aq.$,

$$\text{b) } KI^2 + \overbrace{2(NaOS^2O^55HO)}^{248} + Aq. = KI + NaI + NaOS^4O^5 + Aq.$$

[f]olglich 43,5 : 248 = 1 : 5,7.

›xydgehalt des Braunsteins benachtheiligt nicht die Genauigkeit des da Eisenoxyd von so verdünnter Schwefelsäure auch bei Gegenwart lium nicht aufgenommen wird.

Braunstein dient, abgesehen von seiner Verwendung zur Gewin- Sauerstoffgas und von Chlor, theils unmittelbar, theils mittelbar Material zur Darstellung anderweitiger Manganpräparate, so des sauren und kohlensauren Manganoxyduls, des Manganchlorürs und Reagens wichtigen übermangansauren Kali's.

Schwefelsaures Manganoxydul.

. 2. **Schwefelsaures Manganoxydul**, auch **Manganvitriol** ge- *anganum sulfuricum, Sulfas manganosus*), wird bereitet, indem man eine Menge höchst fein gepulverten besten Braunsteins in einem hessischen it englischer Schwefelsäure zum dicken Brei anrührt und den Tiegel bedeckt in einem Windofen im Freien oder unter einer gut ziehenden schen Kohlen sehr allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt und dabei erhält, als noch weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Unter ng von Sauerstoff entsteht schwefelsaures Manganoxydul, welches durch Rothglühhitze nicht zersetzt wird (Unterschied von schwefelsaurem dul, welches unter solchen Verhältnissen unter Entweichen von schwefe- re und rauchender Schwefelsäure in Eisenoxyd übergeht). Der erkaltete se Glührückstand wird gepulvert und in einem Porcellangefässe mit Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren damit digerirt. Man ch einiger Zeit ein wenig ab und prüft mit Galläpfeltinctur. Ergiebt bei durch eine violette oder bläuliche Färbung das Vorhandensein von d in Folge zu zeitig unterbrochenen Glühens, so fügt man zu dem noch n Auszug eine der Reaction angemessene Menge mit Wasser angerühr- nsauren Manganoxyduls, oder, in dessen Ermangelung, Aetzbaryts, oder wenn auch dieses nicht vorhanden, ein wenig mit Wasser angerührten s, rührt wohl um und digerirt abermals eine Zeitlang, worauf man die mit Galläpfeltinctur noch einmal wiederholt. Zeigt sich nun kein Eisen- ehr, so filtrirt man das Ganze und süsst das Ungelöste wohl aus. Das ird hierauf mit Schwefelwasserstoff geprüft. Es darf nicht die geringste oder Trübung eintreten, gegenfalls (bei etwaigem Vorhandensein kleiner on Kupfer) muss das Ganze mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert uf abermals filtrirt werden. Endlich wird die reine Lösung, welche eine liche Färbung zeigt, zunächst in einer Porcellanschaale durch Verdunsten Värme concentrirt und darauf in einem zwischen 20—30° C. warmen ur langsamen Verdunstung und Krystallisation hingestellt.

Dessen Eigenschaften.

schwefelsaure Manganoxydul bildet blassröthliche Krystalle, welche Kry- er enthalten, und zwar ist der Wassergehalt und daher auch die Kry- verschieden je nach dem Temperaturverhältnisse, unter welchem die sation vor sich geht. Die Krystalle, welche unterhalb 6° C. entstehen, ent- Aeq. Wasser und haben die Gestalt des Eisenvitriols. Die zwischen 7 C. sich bildenden Krystalle enthalten 5 Aeq. Wasser und sind mit dem triol isomorph. Die zwischen 20 und 30° C. entstehenden Krystalle sind he Prismen und enthalten 4 Aeq. Wasser.

Erkennung und Prüfung.

Arten von Krystallen sind übrigens in Wasser reichlich löslich (die bei esättigte Lösung enthält von letzterem Salze 55 % und hat ein specif. 1,4514), nicht in Weingeist, und an den die Manganoxydulsalze und die säuresalze im Allgemeinen charakterisirenden Reactionen (vgl. S. 519) kenntlich. Die Reinheit geht aus dem indifferenten Verhalten der Lösung chwefelwasserstoffwasser und Gallustinctur hinreichend hervor. Wird dünnte Lösung des Salzes mit Aetzkalilauge bis zur stark alkalischen versetzt, erwärmt und filtrirt, so darf auch dieses Filtrat durch Schwe- stoffwasser nicht getrübt werden — eine weisse Trübung würde auf lt hinweisen.

Kohlensaures Manganoxydul.

§ 293. 3. Kohlensaures Manganoxydul (*Manganum carbonicum*, *Carbonas manganosus*) wird gewonnen durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul in der 10fachen Menge Wasser mittelst einer filtrirten Lösung von kohlensaurem Natron oder zweifach-kohlensaurem Kali, welche man unter Umrühren bis zur schwachalkalischen Reaction zufügt. Man lässt den weissen Niederschlag absetzen, giesst zunächst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt dann den Niederschlag auf einem Seihetuche von gebleichter Leinwand, süsst mit frisch gekochtem destillirten Wasser aus und lässt endlich in gelinder Wärme, am besten auf Thonplatten (Dachziegeln), trocken werden, währenddem die Farbe durch Bildung von etwas Oxyd einen Stich in das Bräunliche annimmt. Das Präparat ist wesentlich $5 MnO CO^2, MnO HO$. Wird es bei Luftzutritt bis zu 150° C. erhitzt, so geht das Manganoxydulhydrat in Manganoxydhydrat über, während die kohlensaure Verbindung unzersetzt bleibt, und das Präparat wird dunkelbraun; bei 200—300° C. wird es dunkelschwarz und zum grossen Theil in Manganhyperoxyd übergeführt.

Essigsaures und baldriansaures Manganoxydul.

Das kohlensaure Manganoxydul löst sich unter Austreibung der Kohlensäure und Zurücklassung von etwas Oxyd in concentrirtem Essig, und die Auflösung liefert beim Verdunsten und Erkalten blassröthliche tafelförmige oder schuppige Krystalle von essigsaurem Manganoxydul (*Manganum aceticum*) = $MnO \bar{A}c 4 HO$, welche an der Luft unveränderlich sind, sich in $3^1/_2$ Th. Wasser und auch in Weingeist lösen. In ähnlicher Weise kann auch das baldriansaure Manganoxydul (*Manganum valerianicum*) dargestellt werden, welches ebenfalls in Wasser sehr löslich ist und in tafelförmige Krystalle krystallisirt.

Manganchlorür.

§ 294. 4. Manganchlorür oder Chlormangan (*Manganum chloratum s. muriaticum, Chloretum manganosum*) erhält man behufs arzneilicher Anwendung am schnellsten und sogleich rein durch Eintragen von kohlensaurem Manganoxydul in officinelle Chlorwasserstoffsäure, welche man vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt hat, so lange als noch Aufbrausen stattfindet, worauf man gelinde erwärmt und von dem ungelöst gebliebenen Manganoxyd abfiltrirt. Das Filtrat ist fast farblos und zeigt nur einen schwachen Stich in das Rosenrothe. — Man kann auch höchst fein gepulverten krystallisirten Braunstein mit seinem gleichen Gewichte rohen krystallisirten Salmiaks mischen und das Gemisch in einem lose bedeckten hessischen Tiegel im Freien oder unter einer gut ziehenden Esse zwischen glühenden Kohlen allmälig bis zum schwachen Rothglühen erhitzen und dabei so lange erhalten, als noch ammoniakalische Dämpfe entweichen. Hierbei wird das oxydirte Mangan durch den Wasserstoff des Ammoniums reducirt, und das Mangan nimmt anstatt dessen das Chlor aus dem Chlorammonium auf, während ein Gemenge von Stickgas, Ammoniakgas und Wasserdampf entweicht. Der Braunstein muss höchst fein gepulvert angewandt werden, damit die Berührungspunkte zwischen diesem und dem Chlorammonium möglichst vervielfältigt werden und von letzterem möglichst wenig unzersetzt entweiche. Die Anwendung von krystallisirtem Braunstein ist nothwendig, damit das Präparat, in Folge des nicht seltenen Gehalts des letzteren an kohlensauren Erden, nicht mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum verunreinigt werde. Will man aber demungeachtet gemahlenen Braunstein des Handels anwenden, weil besserer nicht vorliegt, so muss derselbe, nachdem das feinste Pulver davon abgesiebt worden, vorher mit stark verdünnter Salpetersäure eine Zeitlang digerirt werden, um eben die in letzterer löslichen fremden Einmengungen zu entfernen, dann ausgesüsst, wieder getrocknet, mit höchstens dem halben Gewichte Salmiak gemischt und mit dem Gemisch die obige Procedur vorgenommen werden. Der in dem einen oder dem andern Falle gewonnene grauweisse Glührückstand wird nach dem Erkalten aus dem Tiegel genommen, zerrieben und mit heissem Wasser unter öfterem Umrühren digerirt. Nach längerer Zeit wird eine kleine Portion abfiltrirt, mit einer Lösung von reinem Salmiak, darauf mit etwas Salmiakgeist und endlich mit Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt. Erscheint der hier zuletzt eintretende Niederschlag rein fleischfarben, so ist die filtrirte Lösung eisen- und kupferfrei, wo nicht, so muss das Gemisch vor der Filtration mit etwas mit Wasser angerührtem kohlensauren Manganoxydul digerirt, dann die Prüfung nochmals wiederholt werden. Sobald sich nun das Eisen als vollkommen ausgefällt ergiebt, wird das Ganze filtrirt und der Rückstand wohl ausgesüsst. Das Filtrat erscheint auch hier fast farblos mit nur einem schwachen Stich in das Röthliche.

Eigenschaften des Manganchlorürs.

Wird die auf die eine oder die andere Weise gewonnene reine Lösung von ganchlorür an einem mässig warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überen, so krystallisirt letzteres in Gestalt von dicken länglichen vierseitigen Tafeln blassröthlicher Farbe aus, welche 4 Aeq. Wasser (33 %) enthalten (somit = Cl 4 HO = 109); bei mässiger Wärme, zuletzt unter Umrühren, eingedampft, cheint es als ein blassrosenrothes krümeliches Salzpulver mit nur 12—15 % sser. Wird es längere Zeit über 100° erhitzt, so verliert es alles Wasser, mmt endlich in der Rothglühhitze in feurigflüssigen Fluss und erstarrt beim kalten zu einer festen Masse von krystallinisch-blätterigem Gefüge; es ist nicht chtig, in Wasser und Weingeist sehr löslich.

Erkennung und Prüfung.

Rücksichtlich seiner Identität ist das Manganchlorür theils am äussern Ansen, theils an den die Manganoxydulsalze und löslichen Chlormetalle überhaupt arakterisirenden Reactionen leicht erkenntlich. Die Reinheit ergiebt sich aus em indifferenten Verhalten der wässerigen Lösung gegen Gallustinctur, Schwelwasserstoffwasser, verdünnte Schwefelsäure und starken Weingeist. Wird ferner twas von der wässerigen Lösung in einem verschliessbaren Gefässe zunächst it Salmiaklösung, darauf mit etwas Aetzammoniak und endlich mit Schwefelmmoniumflüssigkeit versetzt, das Ganze geschüttelt, wohl verschlossen eine Zeitang sich selbst überlassen, dann filtrirt, so darf das Filtrat, sofern es nun bei ochmaligem Zusatze einiger Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit ungetrübt leibt, durch Zusatz von aufgelöstem kohlensauren Natron keine weitere Trübung rleiden.

Darstellung von übermangansaurem Kali.

§ 295. 5. Uebermangansaures Kali (*Kali hypermanganicum*) = $KO Mn^2 O^7$ = 158. Dieses Salz, welches in neuerer Zeit in der analytischen Chemie eine grosse Bedeutung erlangt hat, kann folgendermaassen bereitet werden: Zwanzig Gewichtsth. Aetzkaliflüssigkeit von 1,34 spec. Gew. werden in einem eisernen Kessel bis auf ungefähr den dritten Theil eingekocht, darauf eine Mischung aus 4 Th. sehr fein gepulvertem Manganhyperoxyd und $3\frac{1}{2}$ Th. chlorsaurem Kali eingerührt und die Mischung unter fortdauerndem Umrühren bis zur staubigen Trockene verdunstet. Die trockene Masse wird hierauf in einem hessischen Tiegel allmälig bis nahe zum Rothglühen erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, eine Schmelzung aber vermieden, die etwas weiche Masse aber noch heiss aus dem Tiegel genommen, welcher sogleich zur Erhitzung einer neuen Portion des Gemenges noch einmal dienen kann. Die trockene Masse, im Wesentlichen aus Chlorkalium und mangansaurem Kali bestehend, wird zerrieben, in einer Porcellanmensur mit dem 20fachen Gewichte kochenden Wassers übergossen, wobei das mangansaure Kali in freies Kali, übermangansaures Kali und Manganhyperoxydhydrat zerfällt ($3 KO MnO^3 = KO Mn^2 O^7 + 2 KO + MnO^2 HO$), eine Zeitlang mittelst eines Porcellanspatels umgerührt, dann absetzen gelassen. Die Flüssigkeit wird klar abgegossen, der Bodensatz von Neuem mit Wasser angerührt, abermals absetzen gelassen und abgegossen. Der Bodensatz wird endlich in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas grobem Glaspulver verstopft ist, gebracht und abtropfen gelassen. Die gesammten Flüssigkeiten werden in einer grossen Porcellanschaale vereinigt, mittelst verdünnter reiner Salpetersäure fast neutralisirt, was man am besten dadurch erkennt, dass man von Zeit zu Zeit einige Tropfen von der Flüssigkeit in Bittersalzlösung fallen lässt, — so lange noch eine reichliche Fällung stattfindet, kann noch mit dem vorsichtigen Zusatze von verdünnter Salpetersäure fortgefahren werden. Die violettrothe Flüssigkeit wird endlich rasch abgedampft, bis sich auf der Oberfläche Krystalle zu bilden beginnen, worauf man erkalten lässt. Man giesst die Flüssigkeit von den Krystallen ab, sammelt dieselben in einem Trichter, lässt gut abtropfen und darauf auf einem Dachziegel vollkommen austrocknen. Man wiederholt mit der Mutterlauge das Abdampfen und Erkaltenlassen so lange, als noch übermangansaures Kali auskrystallisirt. Die späteren Krystalle sind gewöhnlich durch etwas überchlorsaures Kali verunreinigt oder auch mit Chlorkaliumkrystallen untermischt. Diese werden für sich aufbewahrt; sie sind zur Darstellung der titrirten Lösung von übermangansaurem Kali vollkommen gut verwendbar. — Die gesammten Mutterlaugen werden zuletzt mit etwas verdünntem Zuckersyrup vermischt. Alle noch in Auflösung befindliche Uebermangansäure wird hierdurch zu braunem Manganoxydhydrat reducirt, welches niederfällt; es wird in einem Seihetuche gesammelt, gut ausgesüsst und getrocknet; es kann

mit grossem Vortheil, da es sehr fein zertheilt ist, bei der nächsten Bereitung von übermangansaurem Kali benutzt werden.

Eigenschaften des übermangansauren Kali's.

Das übermangansaure Kali bildet metallglänzende, dunkelpurpurfarbene, nadelförmige Krystalle (2gliederig) von so dunkeler Färbung, dass sie fast schwarz erscheinen; sie sind in 16 Th. Wasser von 15° C. Temperatur löslich, die Lösung erscheint hochpurpurroth gefärbt, die verdünnte Lösung hat eine prachtvolle rothe Farbe mit einem Stich in das Violette. Das Färbungsvermögen ist überhaupt ausserordentlich stark. Desoxydirende Substanzen bewirken mehr oder weniger schnell eine Entfärbung, so besonders schwefelige Säure, Oxalsäure, Ameisensäure (nicht aber Essigsäure), Eisenoxydul-, Zinnoxydul- und Quecksilberoxydulsalze. Die Entfärbung durch Eisenoxydulsalz, dessen Lösung zuvor mit einem Uebermaass von freier Säure versetzt worden, geschieht augenblicklich, die farblose Mischung enthält nun Manganoxydul und Eisenoxyd ($Mn^2O^7 + 10FeO = 5Fe^2O^3 + 2MnO$) in der zugesetzten Säure gelöst. Das Entfärbungsvermögen der Eisenoxydullösung steht in genauem Verhältnisse zu dem Gehalt der Lösung des übermangansauren Kali's an diesem Salze und umgekehrt. Hierauf beruht die Anwendung einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali zur Bestimmung des Eisengehaltes irgend einer eisenoxydulhaltigen Flüssigkeit, welche ausser dem Eisenoxydul keine anderweitigen desoxydirenden Substanzen enthält.

Titrirte Lösung von übermangansaurem Kali.

Zur Titrirung der Lösung des übermangansauren Salzes kann man sich des durch Fällung mit Weingeist gewonnenen krystallinischen schwefelsauren Eisenoxyduls bedienen, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $FeO\,SO^3\,7HO = 139$ entspricht, wovon also 4964 Milligrmm. (= 4,964 Grmm.) 1000 Milligrmm. = 1 Grmm. Eisen im Zustande von Oxydul enthalten (denn 28000 : 139000 = 1000 : 4964), folglich 565,7 Milligrmm (= 0,5657 Grmm.) übermangansaures Kali zu entfärben vermögen, denn 10 Fe (= 280) : $KO\,Mn^2O^7$ (= 158,0) = 1 : 0,5657. Löst man somit 4,964, oder in runder Zahl 5 Grmm. von dem Eisensalz in so viel Wasser, wozu man einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, dass das Volum des Ganzen 100 C.-C. beträgt, so entspricht jeder Cub.-Cent. von der Lösung 10 Milligrmm. Eisen.

Soll nun eine Lösung von übermangansaurem Kali titrirt werden, so misst man 10 C.-C. von der Lösung des Eisensalzes ab, giesst in eine grössere Flasche, wäscht den Messcylinder mit zwei- oder dreimal so viel Wasser aus, verdünnt noch mehr mit Wasser, so dass das Ganze ungefähr 100 C.-C. betrage, fügt etwas reine Schwefelsäure zu und giesst aus einer in $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{10}$ C.-C. getheilten Bürette von der Lösung des übermangansauren Kali's so lange hinzu, bis die Mischung eine beim Umschwenken und Schütteln nicht alsbald verschwindende röthliche Färbung annimmt, und liest dann ab, wie viel von der rothen Flüssigkeit verbraucht worden. Diese Menge entspricht 0,1 Grmm. oder 100 Milligrmm. Eisen. Es ist am zweckmässigsten, die rothe Flüssigkeit von solcher Concentration zu haben, dass 16 bis 20 C.-C. derselben 10 C.-C. von der Eisenlösung entsprechen. Ergiebt sich daher bei der Titrirung, dass die rothe Flüssigkeit bedeutend stärker ist, so verdünnt man dieselbe mit einer angemessenen Menge Wasser und titrirt der Sicherheit wegen von Neuem. Die Lösung hält sich in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche ziemlich lange unverändert, muss aber doch von Zeit zu Zeit revidirt werden.

41. Eisen.

Fe = 28.

Vorkommen des Eisens.

§ 296. Das **Eisen**, *Ferrum*, wohl das nützlichste aller Metalle, ist schon in den frühesten Zeiten bekannt gewesen, obwohl es äusserst selten gediegen, d. h. ausser Verbindung mit nichtmetallischen Stoffen, vorkommt, ausser im Meteoreisen, welches nicht irdischen Ursprungs ist. Im oxydirten und geschwefelten Zustande dagegen gehört das Eisen zu den im Mineralreiche verbreitetsten Substanzen, auch macht es einen normalen Bestandtheil des Blutes der Menschen und aller rothblütigen Thiere aus.

Die Erze, aus welchen Eisen dargestellt wird, sind ausschliesslich Sauerstoffverbindungen, nämlich: **Magneteisenstein** (Eisenoxydoxydul), **Eisenglanz** und **Rotheisenstein** (Eisenoxyd), **Spatheisenstein**

kohlensaures Eisenoxydul), Brauneisenstein (Eisenoxydhydrat), Thoneisenstein (ein Gemenge von Spatheisenstein, Eisenoxydhydrat und Thon), Bohnerz (kieselsaures Eisenoxydul mit mehr oder weniger Eisenoxydhydrat), Raseneisenstein oder Sumpferz (phosphorsäurehaltiger thoniger und kalkiger Brauneisenstein). Diese Erze werden zuerst geröstet, um Wasser und Kohlensäure auszutreiben, dann zerkleinert und mit Kohlen und passenden aus Quarz oder Kalk, je nach der Art der den Erzen beigemengten Gangart, bestehenden Zuschlägen gemengt in eigenthümlich construirten Oefen, sogenannten Hohöfen, dem Reductionsprocesse unterworfen. Das desoxydirte Eisen verbindet sich bei diesem Processe mit Kohlenstoff, wird dadurch leichtflüssig, sammelt sich daher auf dem unteren Theile des Ofens unter den Schlacken an und wird nebst diesen von Zeit zu Zeit abgelassen. **Gewinnung des Eisens.**

Das so erhaltene Eisen heisst nun Roheisen oder Gusseisen, enthält nebst geringen Mengen von Kiesel, Alumium und Mangan bis gegen 5 % Kohlenstoff und ist dadurch leicht schmelzbar, aber spröde. Um es hämmerbar zu machen, wird es in Flammöfen unter Zutritt von Luft aus starken Gebläsen und fortdauerndem Durcharbeiten umgeschmolzen, gepuddelt, gefrischt, bis es in Folge theilweiser Oxydation und Verschlackung der genannten Gemengtheile zähflüssig geworden ist, dann durch Brechstangen in Klumpen zertheilt, diese wieder in Stücke zerhauen, durch Hämmern und Walzen von den eingeschlossenen Schlacken befreit, ausgereckt und endlich in Stäbe (Stabeisen) oder flache Tafeln (Bandeisen) in der Hitze ausgeschmiedet. **Roheisen.**

Das so zubereitete Eisen heisst nun Frischeisen, Puddeleisen, Schmiedeeisen; es enthält immer noch gegen $^1/_4$ bis $^1/_2$ % Kohlenstoff und kleine Mengen anderer Beimischungen, von den manche, z. B. Mangan, der Güte des Eisens keinen Eintrag thun, andere dagegen, z. B. Schwefel, Phosphor, Kupfer, demselben verschiedene Untugenden (Roth-, Kalt- und Rohbrüchigkeit) ertheilen. Gutes Stabeisen besitzt ein specif. Gew. im Mittel = 7,7, ist grauweiss, von körnig-zackigem Gefüge und hackigem Bruch. Es ist sehr strengflüssig, lässt sich aber in schwacher Weissglühhitze schweissen, d. h. getrennte Stücke lassen sich durch Hämmern vereinigen, gleichsam zusammenkneten; wird bei allen Temperaturen unter der Rothglühhitze vom Magnete angezogen und dann durch Induction selbst magnetisch, aber nur vorübergehend, d. h. so lange, als es sich innerhalb der magnetischen Sphäre des letzteren befindet. **Schmiedeeisen.** Der Stahl ist ein Kohlenstoffeisen, welches bezüglich des Kohlenstoffgehalts zwischen Stabeisen und Gusseisen mitteninne steht, 1 bis 1,2 % Kohlenstoff enthält und durch diesen grösseren Kohlenstoffgehalt weit härter ist als Stabeisen, aber weit weniger spröde als Gusseisen, zwar schwieriger magnetisch wird, dann aber den magnetischen Zustand dauernd beibehält. **Stahl.** — Kohlenstofffreies Eisen erhält man durch Zusammenschmelzen von 4 Th. gefeiltem guten Stabeisen mit 1 Th. Eisenoxyd bei stärkstem Gebläsefeuer im Sefström'schen Ofen. **Reines Eisen.** Durch den Sauerstoff des Oxyds werden die verbrennlichen Einmengungen des Eisens verbrannt. Man erhält einen sogenannten König (Regulus) von fast silberweisser Farbe, schuppigem, muscheligem, zuweilen krystallinischem Bruch, eine ausgezeichnete Politur annehmend, weicher als Stabeisen, aber ausserordentlich zähe, spec. Gew. = 7,84.

Verhalten gegen Luft, Wasser und Säuren.

Das compacte Eisen oxydirt sich nicht in trockener Luft und auch nicht in luftfreiem Wasser, wohl aber in feuchter Luft und lufthaltigem Wasser, zersetzt nicht das Wasser bei dessen Siedpunkt, wohl aber bei beginnender Glühhitze und in der Kälte bei Gegenwart einer Säure, und zwar auch der schwächsten; es wird Wasserstoffgas entwickelt und gleichzeitig in gewissen Fällen auch Ammoniak erzeugt. Gehört die Säure zu denen, welche mit oxydirtem Eisen lösliche Salze erzeugen, so geht das neue Product in das Wasser, womit die Säure verdünnt war, über, doch findet auch bei Uebermaass an Säure die Auflösung niemals vollständig statt, immer bleibt ein kohliger Rückstand, auch ist das auftretende Wasserstoffgas durch geringe Mengen von Kohlenwasserstoffgas, wohl auch Schwefel-, Phosphor- und Arsenwasserstoffgas verunreinigt, riecht daher unangenehm und brennt mit mehr oder weniger farbiger Flamme. Verdünnte Salpetersäure löst Eisen in der Kälte fast ohne alle Gasentwickelung auf, es entsteht salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniumoxyd, nämlich: $8Fe + 4HO + 10(NO^5 + Aq.) = 8FeONO^5 + NH^4ONO^5 + Aq.$; bei Erwärmung entsteht salpetersaures Eisenoxyd und Stickoxyd $= 2Fe + 4(NO^5 + Aq.) = 2(Fe^2O^3 3NO^5) + NO^2$.

Verhalten in der Hitze.

Bei einer Temperatur von etwa 230° erlangt das Eisen die Eigenschaft, sich auf Kosten atmosphärischen Sauerstoffs oberflächlich zu oxydiren. Seine polirte Oberfläche überzieht sich mit einer äusserst dünnen Haut von Oxyd, welche bei steigender Temperatur an Dicke zunimmt, wodurch die verschiedenen sogenannten Anlauffarben entstehen. In starker Weissglühhitze verbrennt Eisen unter heftigem Funkensprühen.

Eisensauerstoffverbindungen.

§ 297. Eisen geht mit Sauerstoff drei verschiedene Verbindungen ein, nämlich: **Eisenoxydul** $= FeO$, **Eisenoxyd** $= Fe^2O^3$ und **Eisensäure** $= FeO^3$. Das Eisenoxydul ist eine starke Base, für sich aber nicht isolirbar, sondern nur in Verbindung mit Eisenoxyd als Eisenoxyduloxyd oder in Verbindung mit Säuren im Zustande von Eisenoxydulsalzen bekannt.

Eisenoxydulsalze.

Die **Eisenoxydulsalze** (*Sales ferrosi*), ebenso wie die entsprechenden Haloidsalze, sind im wasserleeren Zustande meistens weiss, im gewässerten Zustande bläulichgrün, verlieren beim Glühen bei Luftabschluss die Säure, wenn diese verflüchtigbar oder durch Hitze zerstörbar ist, und es bleibt, je nach der Säure, entweder Eisenoxyd (Schwefelsäure, Salpetersäure), oder Eisenoxyduloxyd (Kohlensäure), oder metallisches und Kohlenstoffeisen (organische Säuren) zurück. Sie entziehen im wässerigen Zustande der Luft und manchen Metalloxyden Sauerstoff, und das Eisenoxydulsalz verwandelt sich in Oxydsalz; ist keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Eisenoxyd, dessen Sättigungscapacität in geradem Verhältnisse zum vermehrten Sauerstoffgehalte grösser ist als die des Oxyduls, aufgelöst zu erhalten, so fällt ein Theil desselben als gelbes oder braunes basisches Salz nieder. Die Gegenwart von freier Säure in der Lösung des Eisenoxydulsalzes verlangsamt die Sauerstoffabsorption aus der Luft in hohem Grade. Die Eisenoxydulsalze sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich; die unlöslichen werden durch freie Säuren, besonders Chlorwasserstoffsäure, gelöst. Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Eisenoxydulsalze und ebenso der den Oxydulsalzen entsprechenden Haloidsalze ist nur wenig bläulichgrün gefärbt, besitzt einen herbsüsslichen tintenhaften Geschmack, wird durch Schwefelwasserstoff nur sehr unvollständig oder auch gar nicht gefällt, letzteres jedenfalls bei vorwaltender Säure (Unterschied von Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und den Platinmetallen), vollständig aber durch Schwefelammonium; der schwarze Niederschlag (hydratisches Schwefeleisen) ist in einem Ueberschuss von Schwefelammonium unlöslich, aber sehr leicht zersetzbar und löslich durch Salzsäure, selbst verdünnte (Unterschied von Schwefelcobalt und

nickel). Wenn eine Flüssigkeit nur eine sehr geringe Spur eines Eisen- thält, so färbt sie sich durch Schwefelammonium nur grün, und erst all- tzen sich schwarze Flocken von Schwefeleisen ab. Säurefreies Kali fällt Eisenoxydulhydrat, welches an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff d bläulichgrau, schmutziggrün, dann, zu Eisenoxydhydrat werdend, rost- ch färbt. Kohlensaures Kali, ebenso kohlensaures Natron, veranlasst eben- fangs unter Freiwerden eines Theils Kohlensäure einen weissen Nieder- wasserhaltiges basisches kohlensaures Eisenoxydul), welcher an der Luft Farbenveränderungen erleidet, wie der vorhergehende, nur langsamer, r ebenfalls allmälig in Eisenoxydhydrat übergeht. Wird die Fällung in lehitze ausgeführt durch langsames Eintragen der Eisenlösung in die heisse he Flüssigkeit, so erscheint der Niederschlag schliesslich mehr schwarz- nd besteht zum Theil aus hydratischem Eisenoxyduloxyd, hält aber einen es kohlensauren Alkali's hartnäckig zurück. — Hat man die Eisenoxydul- vor dem Zusatze des Alkali's mit einem Uebermaasse von Blausäure ver- o entsteht bei nachherigem Zusatze des Alkali's anfangs ein rothbrauner chlag, welcher bei weiterem Zusatze von Alkali verschwindet; die Lösung nun Kalium-Eisencyanür, und wird durch Schwefelammonium nicht mehr Aetzammoniak fällt die Eisenoxydulsalze nur unvollständig, hat man aber das Oxydul auf geeignete Weise (Erhitzen mit Salpetersäure oder mit Salz- nd chlorsaurem Kali) in Oxyd übergeführt, so findet die Fällung vollstän- tt, auch wird der Niederschlag, Eisenoxydhydrat, weder durch einen Ueber- von Ammoniak (Unterschied von Zink, Kobalt, Nickel), noch durch kohlen- Ammoniak (Unterschied von Uran) gelöst. Nicht minder wird aber auch selben oxydirten Lösung nach vorgängiger genauer Neutralisation mit Aetz- iak durch neutrales bernsteinsaures Alkali alles Eisenoxyd als bernstein- Salz gefällt (Unterschied von Mangan). — Gelbes Blutlaugensalz giebt in en von Eisenoxydulsalzen einen bläulichen, rothes Blutlaugensalz einen tief- Niederschlag, und zwar letzteres auch bei sehr grosser Verdünnung. Gall- ctur und ebenso Gerbsäurelösung färben und fällen nicht die Eisenoxydul- bei Abwesenheit von Oxyd; aber an der Luft färbt sich das Gemisch all- iolettschwarz.

Verhalten der Eisenoxydulsalze gegen Reagentien

98. Das Eisenoxyd ist ein amphoterisches Oxyd, d. h. es verhält sich gegen als Base, gegen Basen als Säure. 1 Aeq. Eisenoxyd braucht, da es 3 Aeq. Sauer- hält, 3 Aeq. 1 bas. Säure zur Bildung normaler Eisenoxydsalze. Die Eisenoxyd- *ales ferrici*) sind im entwässerten Zustande meistens weiss, die wasserhaltigen basischen sind meistens braun (die Doppelsalze aus oxalsaurem Alkali und oxal- Eisenoxyd sind ausnahmsweise grün) und schmecken, wenn sie löslich sind, tenhaft und viel schrumpfender als die Oxydulsalze. Sie verlieren beim die Säure, wenn diese verflüchtigbar ist. Die wässerige Lösung der im löslichen Eisenoxydsalze und ebenso der entsprechenden Haloidsalze ist theils röthlichgelb gefärbt, wird beim Erwärmen dunkler, in Folge von ung und Bildung von basischem Salze, beim Erkalten tritt die ursprüng- lässere Farbe wieder ein: sie reagirt stark sauer, wird durch Schwefel- stoff milchweiss getrübt durch sich abscheidenden Schwefel, welcher von setzung des Reagens herrührt, dessen Wasserstoff das Eisenoxyd zu Oxy- ucirt, das in der Auflöung zurückbleibt. Schwefelammonium fällt alles Ei- schwarzes Schwefeleisen nieder, nicht flüchtige organische Substanzen sind ohne Einfluss. Aetzende und kohlensaure, bernstein- und benzoësaure Al- fällen bei Abwesenheit nicht flüchtiger organischer Stoffe das Eisenoxyd ndig aus, letztere Salze aber nur aus vollkommen neutraler oder schwach- er Lösung; kohlensaure alkalische Erden, kohlensaures Manganoxydul, Zink- pferoxyd mit eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten kalt digerirt, bewirken eben- ne vollständige Fällung des Eisenoxyds, während das etwa gleichzeitig vor- e Eisenoxydul in Lösung bleibt. — Wird zu Eisenoxyd- oder Eisenchlorid- viel Blausäure und dann Kalilösung zugefügt, so entsteht ein rothbrauner chlag, welcher bei weiterem Zusatz von Kali gelöst wird; diese Lösung n durch Schwefelammonium nicht gefällt. Gelbes Blutlaugensalz färbt und Eisenoxydlösung auch bei sehr grosser Verdünnung tiefblau, nicht aber Blutlaugensalz. — Gallustinctur und Gerbsäurelösung färben und fällen die- uch bei sehr grosser Verdünnung blauschwarz, doch darf kein Uebermaass

Verhalten der Eisenoxydsalze gegen Reagentien.

von freier Säure vorhanden sein. — Rhodankalium färbt auch sehr verdünnte Eisenoxydlösung blutroth; freie Mineralsäure hindert die Reaction nicht. Eine Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron färbt Eisenoxyd- und Eisenchloridlösung vorübergehend violettroth. Hat man die Eisenlösung vorher auf 20° oder höchstens 25° C. erwärmt, so tritt die Entfärbung sehr schnell ein. Die Mischung enthält nun Eisenchlorür oder Eisenoxydulsalz, Chlornatrium oder Natronsalz und tetrathionsaures Natron, nämlich:

$$a)\ Fe^2Cl^3 + 2(NaOS^2O^2 5HO) = 2FeCl + NaCl + NaOS^4O^5;$$

$$b)\ Fe^2O^3 3SO^3 + 2(NaOS^2O^2 5HO) = 2FeOSO^3 + NaOSO^3 + NaOS^4O^5.$$

Man hat auf dieses Verhalten eine volumetrische quantitative Bestimmung des Eisens gegründet (vgl. Landolt in Erdmann's Journal. Bd. 84. S. 339).

Verhalten der Eisenverbindungen vor dem Löthrohre.

Charakteristisch ist ausserdem noch für die Erkennung der Sauerstoffeisenverbindungen im Allgemeinen deren Verhalten gegen Glasflüsse vor dem Löthrohre. Wenn sie in geringer Menge in Borax auf Platindraht aufgelöst werden so ertheilen sie demselben in der äussern Flamme warm eine gelbe Farbe, kalt wird das Glas farblos. Bei einem grösseren Zusatze wird das warme Glas roth und unter der Abkühlung gelb, und bei einem noch grösseren Zuzatze warm dunkelroth und nach dem Erkalten dunkelgelb. In der innern Flamme wird das Glas bouteillengrün, bei einem Zusatze von Zinn vitriolgrün. Mit Phosphorsalz wird das Salz von einem mässigen Zusatze in der äussern Flamme gelblichroth, unter der Abkühlung zuerst gelb, dann grünlich und endlich farblos. Von einem sehr grossen Zusatze erscheint das Glas in der äussern Flamme warm dunkelroth, unter der Abkühlung braunroth, dann schmutziggrün, und, ganz erkaltet, bräunlichroth. In der innern Flamme wird von einem geringen Zusatze die Phosphorsalzperle fast gar nicht verändert; von einem grössern erscheint sie in der Wärme roth und nach dem völligen Erkalten röthlich. Durch Zinn wird das Glas beim Erkalten grün und zuletzt farblos.

Quantitative Bestimmung des Eisens.

Fig. 127.



§ 299. Die quantitative Bestimmung des Eisens geschieht in der Form von Eisenoxyd (Fe^2O^3 = 80), dessen Gewicht durch 1,428 getheilt zum Quotienten die entsprechende Menge reines Eisen giebt. Ausserdem bedient man sich auch sehr häufig zur quantitativen Bestimmung des Eisens, besonders in Eisenerzen, deren Eisengehalt allein man zu kennen wünscht, einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali (vgl. S. 526). In allen Fällen muss aber hier das Eisen zuvor in den Zustand von Eisenchlorür oder besser schwefelsaurem Eisenoxydul übergeführt werden. Zu diesem Zwecke wird die Eisenverbindung zunächst mittelst Chlorwasserstoffsäure oder mässig verdünnter Schwefelsänre in den flüssigen Zustand gebracht, indem man eine gewogene Menge (0,3—0,5 Grmm.), die von im höchst fein gepulverten Zustande in einem Setzkölbchen mit der Säure übergiesst und im Sandbade oder über der Weingeistlampe bis zur vollständigen Aufschliessung erhitzt, was man daran ersieht, dass entweder alles Pulver verschwunden ist, oder die abgeschiedene Gangart weiss erscheint. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt in ein zweites Kölbchen, süsst das Filter vollständig aus (d. h. bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet), set

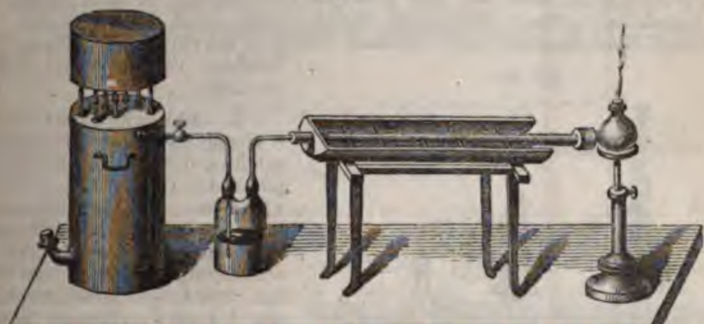
[no]ch etwas Säure zu, darauf etwas gekörntes eisenfreies Zink und erwärmt. Indem [Z]ink unter Wasserstoffentwickelung aufgenommen wird, wird die Flüssigkeit allmä[li]g farblos. Sobald die Reduction vollendet ist, was man am besten mittelst Rho[d]ankaliumpapiers (vgl. S. 450) ermittelt, verdünnt man die Flüssigkeit mit Was[se]r, lässt absetzen, giesst vom ungelösten Zink ab, spült letzteres wiederholt mit [W]asser aus, bis die gesammte Flüssigkeit 300 bis 400 C.-C. beträgt, fügt noch [et]was Säure zu und prüft (Fig. 127) endlich mittelst der titrirten Lösung von über[m]angansaurem Kali. Die Reduction kann übrigens, anstatt durch Zink, auch durch [sc]hwefelige Säure oder schwefeligsaures Natron ausgeführt werden, nur muss man [in] solchem Falle den Ueberschuss an schwefeliger Säure nachträglich durch Auf[ko]chen entfernen. — Die volumetrische Bestimmung mittelst unterschwefeligsauren [Na]trons (vgl. S. 530) wird unmittelbar mit der Eisenchlorid- oder Eisenoxydlösung [vor]genommen, ist also insofern bequemer.

§ 300. Das metallische Eisen wird in pharmaceutischen Laboratorien in der [For]m von **Eisenfeile** (*Ferrum limatum, Limatura Martis*) und in den Officinen als [feinst]st feines Pulver (*Ferrum pulveratum, Limatura Martis praeparata, Alcohol Martis*) [unm]ittelbar als Arzneimittel angewandt und zu diesem Zwecke durch Stossen von [blan]ker Eisenfeile in einem eisernen Mörser und Beuteln oder auf anderweitigem [mec]hanischem Wege in das feinste Pulver verwandelt. Da nun aber das Eisen [als] solches nicht resorbirt werden kann, sondern nur nach vorgängiger Oxydation, [wel]che stets von einer Entwickelung von Wasserstoffgas begleitet ist, dieses aber [bei] Anwendung des vorerwähnten Eisens, welches immer grössere oder geringere [Spu]ren von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und wohl auch Arsen enthält, in Folge [dies]er genannten fremden Gemengtheile durch geringe Mengen von Kohlenwasser[stoff], Phosphor- und Schwefelwasserstoffgas und wohl auch Arsenwasserstoffgas ver[unre]inigt ist, daher auch widerlich riecht, so ist die innere Anwendung solchen Ei[senp]ulvers immer von einem sehr unangenehmen Aufstossen begleitet. Um dem [zu e]ntgehen, ist in neuerer Zeit das durch Reduction von erhitztem reinen Eisen[oxy]d mittelst Wasserstoffgases gewonnene höchst fein zertheilte Eisen anstatt des [durc]h mechanische Mittel bereiteten Eisenpulvers zur arzneilichen Anwendung in [Vor]schlag gebracht worden (*Ferrum divisum Hydrogenio paratum*).*) Man kann sich [zur] Ausführung dieser Operation der in Fig. 128 dargestellten Vorrichtung be[dien]en.

Ferrum pulveratum.

Eisenpulver durch Reduction gewonnen.

Fig. 128.



Reduction von Eisenoxyd durch Wasserstoffgas

Das aus dem Gasreservoir ausströmende Wasserstoffgas tritt zuerst in eine [dop]pelt tubulirte Flasche ein, welche concentrirte Schwefelsäure enthält, und aus [dies]er in das mit reinem wasserleeren Eisenoxyd beschickte Rohr, welches am an-

*) Da das Eisen, wie oben erwähnt, nur nach vorgängiger Oxydation vom Organismus [reso]rbirt werden kann, so dürfte es wohl am rationellsten sein, überhaupt von der Anwendung [meta]llischen Eisens als Arzneimittel abzusehen und, wo es indicirt ist, demselben ein zweck[mäss]ig bereitetes Eisenmohr zu substituiren. Die oben berührten Uebelstände würden dadurch [mit] weniger Kosten und viel vollständiger beseitigt sein, als durch die Anwendung von re[duci]rtem Eisen.

dern Ende mit einer kleinen tubulirten Vorlage verbunden ist, worin das erzeugte Wasser sich ansammelt, während das unverbrauchte Gas durch die in eine feine Oeffnung ausgehende Röhre entweicht und entzündet werden kann. Beim Beginnen der Operation lässt man zuerst den ganzen Apparat mit Wasserstoffgas sich füllen, erhitzt dann das der grösseren Sicherheit halber mit einem Drahtgewebe umgebene Rohr allmälig bis zum schwachen Glühen, welches man zuletzt bis zum starken Rothglühen steigert, damit das reducirte Eisen nicht pyrophorisch zurückbleibe. Sobald die Reduction vollendet, wird der Hahn des Gasreservoirs zugedreht, die Spitze der Ausgangsröhre durch etwas Wachs verschlossen, die glühenden Kohlen herausgenommen und das Ganze erkalten gelassen.

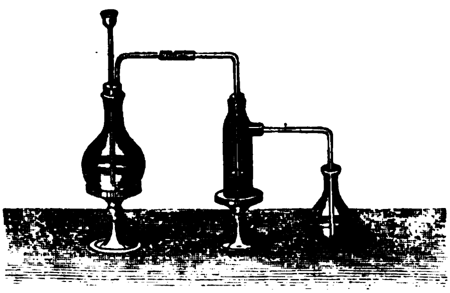
Ferrum limatum.

§ 301. Das *Ferrum limatum* ist als solches leicht am äussern Ansehen zu erkennen. Man hat beim Einkauf wesentlich darauf zu sehen, dass es von sandigen und ähnlichen Einmengungen möglichst frei sei, auch von Schmiedeeisen, nicht aber von Gusseisen abstamme, somit bei der Digestion mit der sechsfachen Menge officineller Salzsäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, möglichst wenig ungelöstes zurücklasse und nicht allzu übelriechendes Wasserstoffgas entwickele. Aus Werkstätten entnommen, wo nicht ausschliesslich Eisen, sondern auch Kupfer und Messing verarbeitet werden, können die Eisenfeilspähne Kupfer- und Messingspähne eingemengt enthalten. Eine einfache Loupe reicht mehrentheils schon hin, um solche Einmengungen zu erkennen, am unzweifelhaftesten können sie aber allerdings auf chemischem Wege, wie nachstehend angegeben, nachgewiesen werden. Bei der Verwendung der Eisenfeilspäne zur Bereitung von nachträglich zu filtrirenden Eisenlösungen ist übrigens ein geringer Kupfergehalt der Eisenfeile ohne Belang, da bei überschüssig vorhandenem metallischen Eisen Kupfer in die Lösung nicht übergeht. Zur Bereitung von Eisenpulver dagegen darf nur Eisenfeile benutzt werden, welche durch vorgängiges Absieben von allen Staubtheilen befreit worden, und wovon man sich auch durch eine vorgängige chemische Prüfung überzeugt hat, dass sie von Kupfer und Zink vollständig frei ist.

Ferrum pulveratum.

Ferrum pulveratum ist ein sehr feines, eisengraues, metallischglänzendes, schweres Pulver; auf einem flachen dünnen Porcellanschälchen bis zum Glühen erhitzt zu einem röthlichen Rückstande verglimmend; in die 6fache Menge offic. Chlorwasserstoffsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt worden, eingetragen, unter Zurücklassung eines nur sehr geringen Rückstandes zu einer nach dem Filtriren blassbläulichgrünen Flüssigkeit löslich, worin auch nach grösster Verdünnung rothes Blutlaugensalz eine tiefblaue Färbung hervorbringt. Behufs näherer Prüfung verfährt man folgendermaassen:

Fig. 129.



a. Man wägt 100 Grane (oder 6 Grmm.) von dem Eisenpulver ab, schüttet diese in ein Kölbchen von passender Grösse (Fig. 129), übergiesst mit etwas destillirtem Wasser, verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstöpsel, dessen eine Oeffnung mit einer langen Trichterröhre, welche bis in das Wasser reicht, die andere mit einem Gasableitungsrohr versehen ist, und fügt dann durch die Trichterröhre allmälig höchstens das fünffache Gewicht (d. h. eine zur Auflösung des Ganzen unzureichende Menge) offic. Salzsäure von 25 % Säuregehalt hinzu und leitet das sich entwickelnde Gas zunächst durch eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd (10 Grane Salz auf 2 Unzen Wasser und die erforderliche Menge Salmiakgeist, um den Niederschlag wieder zu lösen), und darauf durch eine sehr verdünnte Lösung von Höllenstein (10 Grane auf 2 Unzen Wasser). Eine in ersterer Flüssigkeit entstehende gelbe Trübung verräth Schwefelwasserstoffgas; eine in der letztern Lösung entstehende Schwärzung verräth Arsenwasserstoffgas oder auch Phosphorwasserstoff-

Im ersteren Falle enthält die Flüssigkeit neben überschüssigem Silbersalze
sige Säure, im zweiten Phosphorsäure. Um erstere zu erkennen, fällt man
Silber durch Salzsäure aus und fügt dann zu dem silberfreien Filtrate Schwe-
asserstoffwasser. Um die letztere zu erkennen, kann die durch wenig Am-
iak etwas alkalisch gemachte Flüssigkeit mit ammoniakalischer Bittersalzlösung
ift werden.

b. Sobald bei dem vorhergehenden Versuche die Einwirkung der Chlorwas-
toffsäure auf das Eisen aufgehört, nimmt man den Apparat auseinander, ver-
nt den Inhalt des Kolbens mit Wasser, lässt absetzen und giesst die klare
ssigkeit (α) von dem Ungelösten behutsam ab, spült dieses in ein Becherglas
lässt von Neuem absetzen und giesst die überstehende klare Flüssigkeit der
eren zu. Auf den Rückstand giesst man von Neuem $^1/_3$ soviel Salzsäure auf,
zuerst angewandt worden, fügt etwas Salpetersäure zu und lässt das Ganze
gelinder Wärme eintrocknen. Die zurückgebliebene Salzmasse wird mit heis-
destillirten Wasser aufgenommen und filtrirt. Das klare Filtrat darf durch
wefelwasserstoffwasser keine farbige Trübung erleiden, welche auf anderwei-
fremde Metalle (Blei, Kupfer) hinweisen würde.

c. Die vermischten salzsauren Flüssigkeiten (α) werden in einem Becherglase
nfalls mit etwas Salpetersäure versetzt und bei gelinder Wärme eintrocknen
assen. Der Rückstand wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem
moniak, wozu etwas Aetammoniak zugesetzt worden, aufgenommen, filtrirt und
Filtrat mit Schwefelammonium geprüft — es darf keine Trübung eintreten.
e weisse Trübung würde auf Zink hinweisen.

Ferrum Hydrogenio reductum ist ein sehr feines glanzloses schweres Pul- *Ferrum reductum.*
r, beim Erhitzen an der Luft zu Eisenoxyd verglimmend. Mit verdünnter Chlor-
sserstoffsäure übergossen, rasch und vollständig löslich unter Entwickelung von
st geruchlosem Wasserstoffgase zu einer blassbläulichgrünen Flüssigkeit, welche
ch bei grösster Verdünnung durch rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird.
eht die Auflösung ohne Gasentwickelung vor sich und ist die Lösung gelb ge-
rbt — so ist das betreffende Präparat nicht aus Eisenoxyd mittelst Wasserstoff-
ses reducirtes Eisen, sondern Eisenoxyduloxyd. — Anderweitige Prüfungen kön-
n erforderlichen Falls wie bei dem vorhergehenden Präparate ausgeführt werden.

Ausserdem werden noch folgende Eisenpräparate in der Arzneikunde
nutzt:

1. Schwarzes Eisenoxydul.

(Eisenmohr. Eisenoxyduloxyd. *Aethiops martialis. Ferrum oxydulatum nigrum s. oxydulato-oxydatum.*)

§ 392. Das reine Eisenoxydul ist wegen seiner grossen Neigung, Eisenmohr
ch höher zu oxydiren, nicht haltbar. Die gewöhnlich in den Pharma-
opöen als *Ferrum oxydulatum* bezeichneten Präparate sind Verbindungen
on Eisenoxydul mit Eisenoxyd in wechselnden Verhältnissen. Das in den
früheren Ausgaben der preuss. Pharmakopöe unter dem Namen *Ferrum
oxydulatum nigrum* aufgeführte Präparat, durch Glühen von mit Olivenöl
befeuchtetem Eisenoxyd in bedecktem Tiegel bereitet, war ein zur arznei-
lichen Anwendung ganz untauglicher Körper, indem es, wie alle hoch-
erhitzten Eisenoxyde, selbst von starken Säuren nur schwierig gelöst wurde,
daher vom Organismus kaum resorbirt werden konnte. Ausserdem ent-
hielt es auch wechselnde Mengen von metallischem Eisen und Kohle ein-
gemengt. Der ursprüngliche Eisenmohr (*Aethiops martialis*) von Le-
mery war ein weit wirksameres Präparat, und es schliessen sich in die-
ser Beziehung demselben die übrigen auf nassem Wege bereiteten ähnli-
chen Präparate an.

Eisenmohr nach Lemery.

a) *Aethiops martialis* von Lemery. Reine Eisenfeile wird in einer flachen irdenen oder auch gusseisernen Schaale mit reinem Wasser übergossen und das Ganze mit einem eisernen Spatel gut umgerührt, worauf man das überflüssige Wasser abgiesst. Die feuchte Eisenfeile erwärmt sich stark, und es beginnt ein rascher Oxydationsprocess, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird. Man hat nur Sorge zu tragen, die Eisenfeile fortdauernd feucht zu erhalten und gut umzurühren, um das Eintrocknen zu festen Stückchen zu verhüten. Nach mehreren Tagen hat sich schon eine ziemliche Menge schwarzes Eisenoxyduloxyd gebildet; es wird mit frisch ausgekochtem Wasser von der Eisenfeile in ein passendes Gefäss abgeschlemmt, mit einer hohen Wasserschicht bedeckt bei Seite gestellt und mit der rückständigen Eisenfeile dieselbe Operation so oft wiederholt, als sich noch eine dankenswerthe Menge Mohr bildet, welche man jedesmal der ersteren Portion anfügt. Endlich wird Alles in einem Seihetuch gesammelt, durch Auspressen vom Wasser möglichst befreit, darauf mit reinem Weingeist zerrührt, abermals gepresst und endlich auf unglasirten Thonplatten ausgebreitet in trockner Luft ohne künstliche Wärme getrocknet. Die rückständige Eisenfeile, welche wegen der grösseren Cohärenz der zurückgebliebenen Theile nur noch schwierig zu Eisenmohr sich oxydirt, kann zu anderweitigen Zwecken, so zum Auflösen in Säuren, nach wie vor verwandt werden.

Eisenmohr durch Fällung.

b) *Aethiops martialis hydraticus.* Man übergiesst in einem irdenen oder gläsernen (je nach der Menge) Gefässe 4 Th. metallisches Eisen (Eisendrehspäne oder Eisenfeilspähne) mit einer Mischung aus 6 Th. engl. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser, erwärmt, sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, das Gemisch im Wasser- oder Sandbade längere Zeit, filtrirt, sobald auch da keine Gasentwickelung mehr stattfindet, und süsst das rückständige Eisen und das Filter zu wiederholten Malen mit warmem Wasser aus. Man wiegt das gesammte Filtrat, giesst knapp $^2/_3$ davon in eine geräumige Porcellanschaale, welche nur zur kleinen Hälfte davon angefüllt wird, ab, mischt dazu 2 Th. von derselben Schwefelsäure und 3 Th. offic. Salpetersäure von 25 % Säuregehalt und stellt die Schaale in das heisse Sandbad. Besitzt man eine umstrickte Porcellanschaale, so kann man mit grosser Bequemlichkeit eine solche anwenden, und stellt solche auf freies Feuer. Man lässt ohne umzurühren die Einwirkung vor sich gehen und sich vollenden, wobei man bei grösseren Mengen nur darauf zu achten hat, dass, wenn zu einem gewissen Zeitpunkte dieselbe etwas zu stürmisch wird, man die Schaale auf kurze Zeit vom Feuer entfernt und nöthigenfalls etwas Wasser zugiesst, und zwar in die Mitte der Flüssigkeit. Der Vorgang hierbei lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2FeOSO^3 + HOSO^3 + Aq. + {}^1/_3(NO^5 + Aq.) = Fe^2O^3\,3SO^3 + Aq. + {}^1/_3(NO^2).$$

Sobald die anfangs dunkle fast schwarze Farbe der Flüssigkeit in eine helle röthlichgelbe übergegangen und alle Gasentwickelung aufgehört, ist die Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd vollendet. Man verdünnt mit etwas Wasser, lässt erkalten und mischt dann den zurückbehaltenen Dritttheil der schwefelsauren Eisenoxydullösung hinzu. Mittlerweile hat man in einem geräumigen eisernen Kessel eine Auflösung von 24 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in der 4—6fachen Menge Wasser zum Sieden gebracht, und giesst nun darin, ohne das Sieden zu unterbrechen, in einem dünnen Strahle und unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel die schwefelsaure Eisenoxyduloxydlösung ein. Unter Aufbrausen entweicht die Kohlensäure, und schwarzes hydratisches Eisenoxyduloxyd scheidet sich ab. Nachdem alles eingetragen, prüft man zunächst mit rothem Lackmuspapier, ob die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, wo nicht, muss schnell noch etwas kohlensaures Natron zugefügt werden. Man unterhält das Sieden noch einige Minuten, giesst dann den ganzen Inhalt des Kessels in einen Topf, lässt absetzen, giesst die klare Salzlösung ab und sammelt endlich den Niederschlag in einem doppelten leinenen Seihetuche, zwischen das ein Bogen weisses Fliesspapier gelegt ist. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, giesst man wiederum mit heissem destillirtem Wasser voll, lässt wiederum abfliessen und wiederholt dieses, bis das Abfliessende geschmacklos und ohne alle Reaction auf Reagenspapier sich zeigt. Der gut abgetropfte Niederschlag wird hierauf ausgepresst, dann mit den Fingern zerbröckelt und in einem Spahnsieb über Fliesspapier ausgebreitet in gelinder Wärme getrocknet und zerrieben.

Es stellt ein schwarzes oder bräunlichschwarzes Pulver dar, dessen Zusammensetzung nahehin den Verhältnissen $FeO, Fe^2O^3 + Aq.$ entspricht; es ist dem Magnete folgsam, in stärkeren Säuren ohne Gasentwickelung leicht und vollständig löslich. — Von ähnlicher Beschaffenheit ist das Präparat, welches man erhält, wenn man feines Stabeisenpulver mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat und Wasser digerirt. Es tritt eine ziemlich lebhafte Wasserstoffgasentwickelung ein und in kurzer Zeit ist das Gemenge in ein reinschwarzes Pulver verwandelt, welches sich, wie bei dem Verfahren von Lemery, von dem überschüssigen metallischen Eisen leicht abschlämmen und, wie unter a) angegeben, trocknen lässt.

c) Ein wasserfreier eisenoxydulreicher, in Säuren leicht und vollständig löslicher Eisenmohr wird auch folgendermaassen erhalten: Krystallwasserleeres, zum feinen Pulver zerriebenes schwefelsaures Eisenoxydul wird mit dem dreifachen Gewichte eines Gemisches aus 2 Th. trockenen Kochsalzes und 1 Th. wasserleeren kohlensauren Natrons gemengt und das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse wird in einen eisernen Mörser ausgegossen, nach dem Erkalten grob zerstossen und mit heissem destillirten Wasser ausgezogen. Es bleibt ein zartes, sammetschwarzes Pulver zurück, welches man in einem Filtrum sammelt, vollständig aussüsst und in gelinder Wärme trocknen kann, ohne dass es sich höher oxydirt. Nach dem Trocknen bei 100° C. in einem Strome von Kohlensäuregas entsprach die Zusammensetzung sehr nahe den Verhältnissen $3FeO + Fe^2O^3$. Eisenoxyduloxyd.

Man erkennt den Eisenmohr als solchen an der schwarzen Farbe, der ohne alle Gasentwickelung erfolgenden vollständigen Auflösung (nur das Lemery'sche Präparat hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand) in Salzsäure zu einer gelbfarben Flüssigkeit, welche durch gelbes und rothes Blutlaugensalz gebläut wird, im Uebrigen aber bei näherer Prüfung wie die Lösung des Eisenpulvers (vergl. S. 532) sich verhalten muss. — Der relative Gehalt an Eisenoxyd und folglich auch an Eisenoxydul wird quantitativ am bequemsten auf die Art ermittelt, dass man in einem kleinen Gläschen eine bestimmte Menge (etwa 2 Decigrmm.) des Präparates mit offic. Salzsäure und Iodkalium 10—12 Stunden bei Ausschluss der Luft digerirt, darauf das ausgeschiedene Iod mittelst einer titrirten Lösung von unterschwefligsauren Natron bestimmt (Mohr): 2 Aeq. von letzterem = 248,4 entsprechen 1 Aeq. Eisenoxyd = $80 . \frac{248,4}{80} = 3,105$, folglich $\frac{x NaO S^2O^2 5HO}{3,105} =$ $x Fe^2O^3$. Erkennung und Prüfung des Eisenmohrs.

2. Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat.

(*Ferrum oxydatum s. Oxydum ferricum. Ferrum oxydatum hydricum s. Hydras ferricus.*)

§ 303. Eisenoxyd kommt in grosser Menge natürlich vor, sowohl krystallisirt (Eisenglanz), als auch in strahlig- oder faserig-krystallinischen dichten Massen (Rotheisenstein, Blutstein, Glaskopf, *Lapis Haematites*). Das Eisenoxydhydrat macht einen Bestandtheil des Brauneisensteins, Gelbeisensteins und mancher Ocherarten aus. Das natürliche wie das künstlich dargestellte Eisenoxyd sind wegen ihrer Dichtigkeit und daraus hervorgehenden schwierigen Löslichkeit in Säuren, das natürliche Eisenoxydhydrat wegen seiner seltenen Reinheit zur unmittelbaren arzneilichen Anwendung ungeeignet. Vom künstlich dargestellten Eisenoxydhydrat unterscheidet man in der Pharmacie zwei Arten, nämlich reines Eisenoxydhydrat und Eisenoxydhydrat mit mehr oder weniger bedeutendem Rückhalt an kohlensaurem Eisenoxydul. Das erstere ist nur in breiiger Form (*Ferrum oxydatum hydricum in Aqua*), das letztere als trockenes Pulver officinell und führt gewöhnlich den Namen *Ferrum oxydatum fuscum,* oder wohl *Ferrum carbonicum,* ehemals wurde es *Crocus Martis aperitivus* genannt. Eisenoxydhydrat.

Breiiges Eisenoxydhydrat.

a) *Ferrum oxydatum hydricum in Aqua.* Man verdünnt in einem irdenen oder gläsernen Gefässe, je nach den zu verarbeitenden Mengen, 6 Th. englische Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser, fügt dazu entweder auf einmal 4—5 Th. Eisendrehspähne oder allmälig ebensoviel Eisenfeilspähne und stellt, wenn in der Kälte die Einwirkung aufgehört, das Gefäss längere Zeit an einen warmen Ort. Sobald auch hier keine Einwirkung mehr stattfindet, filtrirt man ab und süsst das rückständige Eisen und ebenso das Filter wiederholt mit heissem Wasser aus. Das gesammte Filtrat wird in eine geräumige Porcellanschaale ausgegossen, darauf werden noch 3 Theile von derselben Schwefelsäure und $4^1/_2$ Th. offic. Salpetersäure von 25 % Säuregehalt hinzugemischt, die Schaale in das Sandbad gestellt oder über freiem Feuer erwärmt, wenn die Schaale mit Draht umstrickt ist, und im Uebrigen in derselben Weise, wie S. 534 angegeben, verfahren. Sobald die Oxydation vollendet ist, was so leicht an dem Aufhören aller Gasentwickelung und der veränderten Farbe der Flüssigkeit erkennt werden kann, verdünnt man mit Wasser, lässt erkalten und giesst langsam und unter Umrühren in einen irdenen Topf, worin eine Mischung aus 30—32 Th. offic. Salmiakgeist von 10 % Ammoniakgehalt und der 10fachen Menge destillirten Wassers enthalten ist. Nachdem alles eingetragen, prüft man mittelst rothen Lackmuspapiers, ob das Alkali vorwaltet, gegenfalls setzt man noch etwas Salmiakgeist zu. Man stellt das Ganze durch 12 Stunden bei Seite, lässt dann die klare Flüssigkeit mittelst einer zweischenckeligen Heberröhre abfliessen und giesst den Rückstand auf ein leinenes Seihetuch. Durch zuweiliges Rütteln des Seiheapparates sucht man das Abfliessen der Flüssigkeit zu befördern. Wenn nichts mehr abfliesst, wird der Inhalt des Tuches in den Topf zurückgegeben, von Neuem mit Wasser angerührt,*) abermals absetzen gelassen u. s. w. wie im Vorhergehenden. Dieselben Operationen werden 4—5mal wiederholt, bis die abfliessende Aussüssflüssigkeit geschmacklos sich zeigt. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so bringt man den schlammigen Niederschlag in ein weitmündiges Glas und fügt soviel destillirtes Wasser zu, dass das Gewicht des Ganzen 80 Th. betrage; 1 Unze davon enthält somit nahe $^1/_2$ Drachme Eisenoxyd.

Es ist hier der schwefelsauren Eisenoxydlösung vor dem Eisenchlorid der Vorzug gegeben worden, welches zur Bereitung des vorstehenden und anderer Präparate von der preussischen und anderen Pharmakopöen vorgeschrieben wird, weil die Darstellung der ersteren wegen der Nichtflüchtigkeit der Schwefelsäure mit weniger Unannehmlichkeiten verbunden ist und es auch leichter ist, dieselbe immer gleichförmig, d. h. von immer gleichem Säuregehalt, zu erhalten. Auf die gute Beschaffenheit des hydratischen Eisenoxyds hat es natürlich keinen Einfluss, im Gegentheil ist mir noch kein Fall vorgekommen, dass es, auf diese Weise bereitet, auch nach jahrelanger Aufbewahrung seine gelatinöse Beschaffenheit eingebüsst hätte und krystallinisch geworden wäre. Es wird bekanntlich als ein Mittel angewandt, um genossene und als solche noch im Magen vorhandene arsenige Säure unschädlich zu machen, indem es letztere in unlösliches arsenigsaures Eisenoxyd überführt. (Man vgl. übrigens: Die Prüfung chemischer Arzneimittel etc. 1866. S. 110.)

Trocknes Eisenoxydhydrat.

b) *Ferrum oxydatum fuscum.* Sechs Theile conc. Schwefelsäure werden in einem irdenen oder gläsernen Gefässe mit 30 Th. Wasser verdünnt, dazu entweder auf einmal 4—5 Th. Eisendrehspähne oder allmälig eben so viel Eisenfeilspäne zugefügt und das Gefäss, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, in das Sand- oder Wasserbad gesetzt und, wenn alle Einwirkung aufgehört, die Flüssigkeit noch heiss filtrirt. Das rückständige Eisen wird nachträglich noch mit 10 Th. Wasser ausgesüsst. Andererseits werden in einem eisernen Kessel 60 Th. kalkfreies Wasser (vergl. unten Anm.) zum Sieden gebracht, 18 Th. gereinigtes kohlensaures Natron darin aufgelöst und nun in die siedende Lösung unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel die Eisenlösung allmälig und behutsam eingetragen, so dass das Sieden kaum unterbrochen wird. Unter Auf-

*) Wenn grosse Mengen von destillirtem Wasser nicht zu Gebote stehen, so kann man sich hier und in anderen ähnlichen Fällen auf die Weise helfen, dass man in einen Schwefelsäureballon einige Unzen Salmiakgeist giesst, den Ballon darauf mit Brunnenwasser füllt und nun durch 24 Stunden ruhig stehen lässt. Die durch freie Kohlensäure in Auflösung erhaltenen gewesenen erdigen Substanzen fallen nieder, das darüber stehende Wasser kann nun zu den ersteren Aussüssungen verwandt werden, und nur zu den letzteren allein wird destillirtes Wasser benutzt.

...umen entweicht Kohlensäure, es entsteht anfangs ein grauweisser Niederschlag (kohlensaures Eisenoxydul mit Eisenoxydulhydrat), welcher allmälig bläulich, graugrün und endlich rostfarben wird, indem das hydratische kohlensaure Eisenoxydul durch Verlust von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft allmälig zum grossen Theil in Eisenoxydhydrat übergeht. Der Niederschlag wird auf einem Seihetuche gesammelt, nachdem die Flüssigkeit abgeflossen, in den Kessel zurückgegeben, mit heissem Wasser übergossen, von Neuem auf das Seihetuch gegeben und so fortgefahren, bis die Flüssigkeit geschmacklos abfliesst. Zuletzt wird der Niederschlag, indem man die Zipfel des Seihetuches zusammenbindet und es mit einem zweiten Tuche umhüllt, einer allmälig gesteigerten starken Pressung unterworfen. Der ausgepresste Niederschlag wird dann mit den Fingern zerbröckelt, in einem Spahnsiebe in dem Trockenschrank vollends trocken werden gelassen und endlich fein zerrieben.

Das also gewonnene Präparat bildet ein geruch- und geschmackloses Pulver von röthlich- oder bräunlichgelber Farbe, giebt an Wasser nichts ab, wird von offic. Salzsäure leicht und vollständig aufgenommen unter mehr oder minder starkem Aufbrausen, zu einer Flüssigkeit, welche mehrentheils Eisenchlorid, aber auch etwas Eisenchlorür enthält, daher sowohl durch gelbes als auch rothes Blutlaugensalz gebläut, durch Schwefelwasserstoffwasser in Ueberschuss aber nur rein weiss (Schwefel) gefällt wird. Es besteht im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat nebst etwas kohlensaurem Natron, welches nicht ganz ausgewaschen werden kann, ausser nachdem das Präparat schwach geglüht worden ist, wodurch es in wasserleeres Eisenoxyd (*Ferrum oxydatum rubrum, Crocus Martis adstringens*) umgewandelt wird, welches in Folge der dadurch erlangten grössern Dichtigkeit nur noch schwierig in der Kälte von Salzsäure angegriffen wird und zur arzneilichen Anwendung ganz ungeeignet ist. Eigenschaften.

3. Schwefelsaures Eisenoxydul.

$FeOSO^3 = 76$ und $FeOSO^3HO\,6Aq. = 139$.

(Eisenvitriol. *Ferrum oxydulatum sulfuricum. Sulfas ferrosus. Vitriolum Martis.*)

§ 304. Das schwefelsaure Eisenoxydul kommt unter den Namen grüner Vitriol, Eisenvitriol, Kupferwasser in dem Handel vor, und wird zu technischen Zwecken vielfach benutzt. Dieses Präparat ist aber nicht immer rein, sondern mehrentheils durch schwefelsaures Eisenoxyd, nicht selten auch durch schwefelsaures Kupfer- und Zinkoxyd verunreinigt. Zu arzneilichen Zwecken wird es daher in den pharmaceutischen Laboratorien selbst bereitet, und zwar folgendermaassen: Eisenvitriol.

Man verdünnt in einem irdenen oder gläsernen Gefässe 6 Th. engl. Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser, fügt dazu entweder auf einmal 4—5 Th. Eisendrehspähne oder nach und nach ebensoviel Eisenfeilspähne und stellt, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, das Gefäss in das Sandbad und lässt die Stoffe in der Wärme noch 12—24 Stunden, je nach der Menge der Materialien, auf einander einwirken. Anfangs muss wegen des sich reichlich entwickelnden Wasserstoffgases das Gefäss in freier Luft oder unter einem gut ziehenden Schornstein hingestellt und auch die Annäherung eines brennenden Körpers vermieden werden. Sobald keine Einwirkung mehr stattfindet, wird, wenn nöthig, etwas heisses Wasser zugefügt und die Lösung noch warm durch weisses Fliesspapier filtrirt, nachdem man vorher das Filter mit soviel mit der fünffachen Menge Wasser verdünnter Schwefelsäure, als $1/_{50}$ der in Arbeit genommenen Schwefelsäuremenge entspricht, benetzt hat. Das rückständige Eisen und das Filter werden zuletzt noch mit etwas heissem Wasser ausgesüsst. Man giesst hierauf das gesammte heisse Filtrat in eine Porcellanschaale und setzt diese durch 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite. Man giesst nach Verlauf dieser Zeit die Mutterlauge von den abgeschiedenen Krystallen ab, lässt die ersteren von Neuem verdunsten und krystallisiren, und fährt so fort, so lange als noch schöne Krystalle entstehen. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut Darstellung von reinem schwefelsauren Eisenoxyd.

abtropfen gelassen, darauf der Trichter unten mit einem Kork verschlossen und rectificirter Weingeist in den Trichter gegossen, so dass derselbe die Krystalle überdeckt, und der Trichter mit einer Glastafel bedeckt. Nach Verlauf mehrerer Stunden entfernt man den Kork, lässt den Weingeist vollständig abfliessen, breitet dann die Krystalle über vielfaches Fliesspapier aus und lässt sie an der Luft trocken werden. Die also behandelten Krystalle erhalten sich sehr lange unverändert. Der Weingeist wird durch Rectification ohne erheblichen Verlust wieder gewonnen. — Man gelangt übrigens noch schneller zum Ziele und gewinnt gleichzeitig das Eisensalz in einer für die Abwägung und Dispensation sehr bequemen Form, wenn man nach dem Vorschlage von Otto die filtrirte Lösung unmittelbar mit dem anderthalbfachen Volum höchst rectificirten Weingeistes vermischt und das Ganze einige Stunden stehen lässt. Das schwefelsaure Eisenoxydul fällt im Zustande eines bläulichen krystallinischen Pulvers nieder, welches ganz dieselbe Zusammensetzung hat wie die Krystalle. Es wird in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen ist, gesammelt, sehr gut abtropfen gelassen, darauf noch einmal mit etwas rectificirtem Weingeist übergossen, abermals gut abtropfen gelassen und endlich über vielfaches Fliesspapier ausgebreitet an der Luft getrocknet. Dieses krystallinisch-pulverige schwefelsaure Eisenoxydul erhält sich, in einem passenden Gefässe aufbewahrt, eine unbegrenzte Zeit unverändert. In warmer trockener Luft zerfällt es unter Verlust des Krystallwassers schnell zu einem weissen Pulver ($FeO\,SO^3HO$), welches erst bei einer Temperatur über 200° C. auch das salinische Wasser abgiebt.

Gefälltes schwefelsaures Eisenoxydul.

Eigenschaften des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls.

Das gewöhnliche schwefelsaure Eisenoxydul bildet bläulich-grüne durchsichtige rhombische Säulen, welche ein sehr mannigfaltiges, durch die vorherrschende Ausbildung gewisser Flächen bedingtes Ansehen haben können. Es enthält in 100 Th. 25,46 Eisenoxydul, 28,98 Schwefelsäure und 45,56 Wasser, wovon $^6/_7$ Krystallwasser und $^1/_7$ salinisches Wasser ist (somit entsprechend der Formel: $FeO\,SO^3, HO\,6\,Aq.$), und durch eine aequivalente Menge gewisser Schwefelsäuresalze (z. B. $KO\,SO^3$ und $AmO\,SO^3$) ersetzt werden kann, wodurch eine Art von Doppelsalzen von grösserer Beständigkeit entsteht (z. B. $FeO\,SO^3, KO\,SO^3\,6\,Aq.$ und $FeO\,SO^3, AmO\,SO^3\,6\,Aq.$). Es ist geruchlos, schmeckt süsslichherb und zusammenziehend; 100 Th. Wasser lösen bei + 10° C. 61, bei + 25° C. 103, bei + 100° C. 280 Th. davon auf. Die bei + 15° C. gesättigte Lösung enthält 40 % Salz und hat ein spec. Gewicht = 1,239. Eine Lösung, deren spec. Gewicht bei + 15° C. = 1,200 ist, enthält 34 % (Gerlach). In Weingeist ist es unlöslich. Die wässerige Lösung röthet schwach Lackmuspapier, trübt sich an der Luft durch Bildung eines basischen Oxydsalzes. Lässt man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei ungefähr 80° krystallisiren, so erhält man anders gestaltete Krystalle, welche nur 4 Aeq. Wasser enthalten. Aus einer Auflösung in mässig concentrirter Schwefelsäure krystallisirt es mit 2 Aeq. Wasser; die letzteren Krystalle haben die Form des Gypses und sind in Wasser fast ebenso schwierig löslich.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das schwefelsaure Eisenoxydul als solches leicht am äusseren Ansehen und dem Verhalten der Lösung von nur sehr wenigen Granen in mehreren Unzen Wasser beim Zusatze einiger Tropfen von aufgelöstem rothen Blutlaugensalze und von Chlorbaryum. Das erstere Reagens bringt eine tiefblaue Färbung, das zweite einen weissen Niederschlag hervor. Um die Reinheit zu ermitteln, löst man etwa 60 oder 100 Grane in 2 Unzen Wasser, filtrirt, theilt die Lösung in zwei Theile, versetzt die eine Portion zunächst mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und darauf mit etwa dem doppelten Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keine Trübung eintreten, oder höchstens nur eine geringe weisse Opalisirung durch ausgeschiedenen Schwefel aus dem Reagens in Folge selten fehlenden Eisenoxyds. Die andere Portion erhitzt man bis zum Sieden, fügt allmälig Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, fil-

trirt und prüft das Filtrat mit etwas Schwefelammonium — es darf keine Reaction eintreten. Eine weisse Trübung wird auf Zink hinweisen.

4. Schwefelsaures Eisenoxyd.

$Fe^2O^3 3SO^3$.

(*Ferrum oxydatum sulfuricum. Sulfas ferricus*).

Bereitung von schwefelsaurem Eisenoxyd.

§ 305. In eine in einer Porcellanschaale befindliche Mischung aus 4 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure und 20 Gewichtsth. Wasser trägt man entweder auf einmal 3 Gewichtsth. Eisendrehspähne oder allmälig ebensoviel Eisenfeilspähne ein, und stellt die Schaale, sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, in das warme Sandbad, bis auch hier eine Gasentwickelung nicht mehr wahrzunehmen ist. Man filtrirt hierauf noch heiss, süsst das ungelöste Eisen und ebenso das Filter sorgfältig mit heissem Wasser aus und giesst dann das gesammte Filtrat in die gereinigte Schaale zurück oder in eine zweite umstrickte Schaale, welche aber, die eine wie die andere, von den darin zu behandelnden Materialien nur zur Hälfte erfüllt sein dürfen. Man mischt zunächst noch 2 Th. von derselben Schwefelsäure und 3 Th. officinelle Salpetersäure von 25 % Säuregehalt hinzu, und stellt die Schaale von Neuem in das heisse Sandbad oder über freies Feuer, wenn man eine umstrickte Schaale benutzt. Die Mischung färbt sich allmälig dunkel, schäumt bei einem gewissen Zeitpunkte auf und giebt Stickoxydgas aus, welches in Berührung mit der Luft in gelbe Dämpfe von salpetriger Säure übergeht. Dieses Aufschäumen nimmt allmälig in dem Maasse zu, als das Eisenoxydul sich vermindert (vgl. S. 540), und kann zu einem gewissen Zeitpunkte so stark werden, dass die Flüssigkeit überzusteigen droht. Man muss daher wohl Acht haben und in solchen Fällen entweder die Schaale vom Feuer entfernen oder, was noch sicherer, bereit stehendes warmes Wasser in die Mitte der Schaale eingiessen. Letzteres muss überhaupt von Zeit zu Zeit geschehen, damit die Mischung sich durch Verdunstung nicht übermässig concentrire. Der Eintritt eines heftigen Aufschäumens ist übrigens ein Zeichen, dass die Oxydation der Vollendung nahe ist oder bereits vollendet ist, und in letzterem Falle erscheint nun die beruhigte Flüssigkeit hell rothgelb gefärbt. Man erwärmt noch eine kurze Zeit und prüft dann, sobald die Gasentwickelung völlig aufgehört, ob wirklich alles Eisenoxydul verschwunden, indem man zu diesem Behufe in ein Kelchglas, welches etwas von einer sehr stark verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz enthält, mittelst des Spatels einen Tropfen von der Eisenflüssigkeit fallen lässt. Sollte, was nicht wahrscheinlich ist, doch noch eine Bläuung eintreten, so muss nachträglich noch etwas Salpetersäure zugemischt und nach einer Weile die Prüfung wiederholt werden. Hat sich aber die völlige Abwesenheit des Eisenoxyduls ergeben, so könnte umgekehrt Salpetersäure vorhanden sein, was ebenfalls nicht der Fall sein darf. Um diess zu ermitteln, setzt man der Flüssigkeit ein wenig fertig vorhandener Eisenvitriollösung zu, rührt um, fährt mit dem Erwärmen fort und prüft nach einer kurzen Weile abermals. Tritt die Reaction auf Eisenoxydul ein, so ist Salpetersäure nicht vorhanden, und die Operation ist beendet; gegenfalls fährt man mit dem Zufügen kleiner Portionen von der Vitriollösung u. s. w. solange fort, bis eine schwache Reaction auf Eisenoxydul sich kundgiebt. Man hat in solchem Falle noch den Vortheil, dass das Präparat frei von überschüssiger Säure, vielmehr ein wenig basisch ausfällt, was z. B. bei der Verwendung desselben zur Bereitung des *Liquor Ferro-Natri pyrophosphorici* von besonderem Nutzen ist. Man entfernt nun die Schaale vom Feuer, lässt erkalten und verdünnt hierauf mit Wasser bis zum spec. Gewicht 1,33. Die gesammte Ausbeute wird, wenn alle vermeidlichen Verluste vermieden worden sind, 30 Th. betragen, und der *Liquor* enthält 7½ % Eisen, demnach halb so viel als das officinelle *Ferrum sesqui-chloratum solutum Ph. Bor. Ed. VII.* Die die chemische Constitution ausdrückende Formel ist somit:

$$Fe^2O^3 3SO^3 + 546 \text{ Aq.} = 746.$$

Anstatt der *ex tempore* zu bereitenden Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul kann man auch die entsprechende Menge krystallisirten Salzes anwenden, also in dem vorliegenden Falle 11 Gewichtstheile, welche man in der anderthalbfachen Menge heissen Wassers löst und mit dieser Lösung nach Zusatz von 2 Gewichts-

theilen englischer Schwefelsäure und 3 Gewichtsth. officineller Salpetersäure ganz wie angegeben verfährt.

Aetiologie des Vorgangs.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Operation lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{6(FeOSO^3 7HO)}_{834} + Aq. + \underbrace{3HOSO^3}_{147} + \underbrace{(NO^5 + Aq.)}_{216} =$$
$$3(Fe^2O^3 3SO^3 + Aq.) + NO^2.$$

Die Anfangs eintretende dunkele Farbe der Flüssigkeit wird durch die zunächst entstehende Verbindung des aus der Zersetzung der Salpetersäure hervorgehenden Stickoxyds mit dem noch vorhandenen Eisenoxydulsalz bedingt, welcher Verbindung diese Farbe eigenthümlich ist (S. 334). In dem Maasse aber, als das Eisenoxydul in Folge der fortschreitenden Oxydation sich vermindert, entweicht das absorbirte Stickoxyd gasförmig, und die Flüssigkeit nimmt allmälig die hellrothgelbe Farbe der reinen Eisenoxydlösung an. Durch das nachträglich in kleinen Portionen zugesetzte Eisenoxydulsalz wird die letzte Spur rückständiger Salpetersäure zerstört, ausserdem auch, wie bereits erwähnt, eine geringe Basicität des Salzes hervorgerufen und somit alle vorherrschende Säure beseitigt.

Die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds stellt eine klare bräunliche oder röthlich-gelbe Flüssigkeit dar, wovon einige Tropfen mit mehreren Unzen Wasser, denen einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, verdünnt, diesem die Eigenschaft ertheilen, durch Chlorbaryumlösung weiss, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz blau gefällt zu werden. Sie ist mit Weingeist ohne Trübung mischbar, mit vielem Wasser verdünnt und erwärmt, tritt Trübung ein und ein basisches Salz scheidet sich aus, während die Flüssigkeit sehr sauer wird. Beim Eintrocknen in einer Porcellanschaale im Sandbade bleibt eine weisse Salzmasse zurück, welche zerrieben ein weisses Pulver liefert, das wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd ist und vom Wasser nur sehr langsam wieder gelöst wird.

In Chile findet sich nach **Meyer** ein mächtiges Lager eines Eisenerzes (Coquimbit), von welches im Wesentlichen aus krystallisirtem wasserhaltigen normalen schwefelsauren Eisenoxyd besteht.

5. Phosphorsäurehaltige Eisenpräparate.

§ 306. Von phosphorsäurehaltigen Eisenpräparaten kommen die nachstehenden zuweilen in arzneiliche Anwendung:

Blaues phosphorsaures Eisen.

a. Blaues phosphorsaures Eisenoxydoxydul (*Ferrum phosphoricum coeruleum; Ferrum oxydulato-oxydatum phosphoricum; Ferrum oxydulatum phosphoricum Ph. Austr., Bor., Hamb.*) $6^1/_2$ Gewth. krystallisirtes officin. phosphorsaures Natron werden in der doppelten Menge heissen destillirten Wassers gelöst und diese Lösung in ein Gefäss, welches die 6—8fache Menge kalten destillirten Wassers enthält, gegossen. Andererseits werden in einem Setzkolben 10 Gewichtstheile Wasser abgewogen, 2 Gewichtsth. reine concentrirte Schwefelsäure zugefügt, darauf $1^1/_2$ Gewichtsth. Eisenfeilspähne eingetragen und das Ganze zunächst in der Kälte, darauf in der Wärme so lange digerirt, bis keine Gasentwickelung mehr wahrgenommen werden kann. Man filtrirt hierauf unmittelbar in die Salzlösung, welche man von Zeit zu Zeit in wirbelnde Bewegung versetzt. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, wird das rückstandige Eisen und das Filter wiederholt mit Wasser ausgesüsst. Der anfängliche Niederschlag ist weiss und besteht aus dreibasisch phosphorsaurem Eisenoxydul ($3FeO, cPO^5 + Aq.$), es muss demnach bei dessen Bildung Säure frei werden, daher die Nothwendigkeit, um den störenden Einfluss dieser freien Säure auf die Zusammensetzung des Niederschlages zu beseitigen das phosphorsaure Natron etwas im Ueberschuss anzuwenden. — Die trübe Mischung wird sogleich auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gebracht der Niederschlag, welcher durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft allmälig eine graublaue Farbe annimmt, wird nach Abfluss der Flüssigkeit von Neuem in Wasser vertheilt, dann auf das Seihetuch zurückgegeben und damit noch einige

Male in gleicher Weise verfahren. Endlich wird der wohl ausgewaschene Niederschlag ausgepresst und in gelinder Wärme vollends ausgetrocknet. Das Präparat, sehr nahe 3 Gewichtsth. betragend, stellt nun, nachdem es zerrieben worden, ein graublaues Pulver dar, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen:

$$FeO, F^2O^3, cPO^5 + 6HO = 241$$

entspricht.

In einem Probirbylinder erhitzt, giebt es nur Wasser ab, sintert zusammen und wird schwarz. In Wasser ist es unlöslich. Beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure und gelindem Erwärmen wird es zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, wovon einige Tropfen mit vielem Wasser verdünnt und in zwei Portionen getheilt sowohl durch gelbes als auch durch rothes Blutlaugensalz blau gefärbt und gefällt werden. Wird der übrige Theil der salzsauren Lösung mit einer reichlichen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt, so darf hierdurch nur eine weisse Trübung (Schwefel) eintreten. Wird etwas von dem Präparate mit einer Lösung von reinem kohlensauren Natron gekocht und filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach der Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure durch Höllensteinlösung gelb, durch eine ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird.

b. **Phosphorsaures Eisenoxyd.** (*Ferrum phosphoricum album; Ferrum oxydatum phosphoricum; Phosphas ferricus.*) Man löst $4^1/_2$ Gewichtsth. krystallisirtes officinelles phosphorsaures Natron in der doppelten Menge heissen Wassers auf, verdünnt die Lösung mit der 6—8fachen Menge kalten destillirten Wassers und fügt dann allmälig unter Umrühren 5 Gewichtsth. schwefelsaure Eisenoxydlösung von 1,33 spec. Gewicht hinzu. Der Niederschlag ist weiss, die darüber stehende Flüssigkeit reagirt erheblich sauer durch Bildung von saurem dreibasisch-phosphorsauren Natron, nämlich: Weisses phosphorsaures Eisen.

$$\overbrace{Fe^2O^3\,3SO^3 + 546Aq.}^{746} + \overbrace{2(HO\,2NaO, cPO^5\,24HO)}^{716,8} =$$
$$(Fe^2O^3cPO^5 + Aq.) + 3NaOSO^3 + NaO\,2HO, cPO^5 + Aq.$$

Man giesst den Niederschlag auf ein Seihetuch, süsst ihn zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser aus, presst aus, lässt in warmer Luft vollends trocken werden und zerreibt endlich zu einem feinen Pulver. Die Ausbeute wird gegen $3^1/_4$ Gewichtsth. betragen. Die Zusammensetzung des Präparats entspricht den Verhältnissen $Fe^2O^3cPO^5 + 4HO = 187$.

Es ist ein geruchloses weisses Pulver mit einem Stich ins Gelbliche; beim Erhitzen giebt es Wasser ab, sintert zusammen und wird braun; es ist in Wasser und in einer Auflösung von officinellem phosphorsauren Natron unlöslich. Von wässeriger Phosphorsäure wird es gelöst; die Lösung wurde ehemals unter dem Namen *Liquor Ferri phosphorici Schobelti* als Arzneimittel angewandt. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit aufgenommen, wovon ein wenig nach geschehener Verdünnung mit vielem Wasser durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt wird, nicht aber durch rothes. Wird der übrige Theil der Lösung mit überschüssigem guten Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so darf keine andere als eine rein weisse Trübung (Schwefel) erfolgen. Wird eine andere Portion von dem Präparate mit einer Lösung von reinem kohlensauren Natron gekocht, so wird es rothbraun, giebt aber ein farbloses Filtrat, welches, mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, durch Höllensteinlösung gelb, durch ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird.

c. **Pyrophosphorsaures Eisenoxyd oder zweibasisch-phosphorsaures Eisenoxyd.** (*Ferrum pyrophosphoricum oxydatum.*) Man löst 10 Gewichtstheile krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron oder den Glührückstand von 16 Th. krystallisirtem officinellen phosphorsauren Natron in der 25—30fachen Menge reinen Wassers auf und mischt dazu unter fortdauerndem Umrühren in einem dünnen Strahle 22 Th. schwefelsaure Eisenoxydlösung von 1,33 spec. Gewicht, welche aber keinen Ueberschuss an freier Säure enthalten darf, oder an deren Stelle eine filtrirte Lösung von $4^1/_2$ Th. sublimirtem Eisenchlorid in der 10fachen Wassermenge. Es entsteht ein weisser Niederschlag und die darüber stehende Flüssigkeit ist neutral. Bei Vorhandensein von freier Säure wird der Niederschlag Pyrophosphorsaures Eisenoxyd.

theilen englischer Schwefelsäure und 3 Gewichtsth. officineller Sal wie angegeben verfährt.

Aetiologie des Vorgangs.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Operation lässt stehende Gleichung veranschaulichen:

$$\overbrace{6(FeO\,SO^3\,7HO)}^{834} + Aq. + \overbrace{3HO\,SO^3}^{147} + \overbrace{(NO^5 + Aq.}^{216}$$
$$3(Fe^2O^3\,3SO^3 + Aq.) + NO^2.$$

Die Anfangs eintretende dunkele Farbe der Flüssigkeit wird d entstehende Verbindung des aus der Zersetzung der Salpetersäur Stickoxyds mit dem noch vorhandenen Eisenoxydulsalz bedingt dung diese Farbe eigenthümlich ist (S. 334). In dem Maasse aber, a in Folge der fortschreitenden Oxydation sich vermindert, entwe Stickoxyd gasförmig, und die Flüssigkeit nimmt allmälig die h der reinen Eisenoxydlösung an. Durch das nachträglich in kl gesetzte Eisenoxydulsalz wird die letzte Spur rückständiger Sal ausserdem auch, wie bereits erwähnt, eine geringe Basicität gerufen und somit alle vorherrschende Säure beseitigt.

Die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds stellt eine kl röthlich-gelbe Flüssigkeit dar, wovon einige Tropfen mit meh denen einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, verdünnt schaft ertheilen, durch Chlorbaryumlösung weiss, durch auf laugensalz blau gefällt zu werden. Sie ist mit Weingeist o bar, mit vielem Wasser verdünnt und erwärmt, tritt Trübu sches Salz scheidet sich aus, während die Flüssigkeit sehr s trocknen in einer Porcellanschaale im Sandbade bleibt eine rück, welche zerrieben ein weisses Pulver liefert, das wasse Eisenoxyd ist und vom Wasser nur sehr langsam wieder ge

In Chile findet sich nach Meyer ein mächtiges Lager eines Ei welches im Wesentlichen aus krystallisirtem wasserhaltigen normal oxyd besteht.

5. Phosphorsäurehaltige Eisenprä

§ 306. Von phosphorsäurehaltigen Eisenpräparat stehenden zuweilen in arzneiliche Anwendung:

Blaues phosphorsaures Eisen.

a. Blaues phosphorsaures Eisenoxydoxydul (*ruleum; Ferrum oxydulato-oxydatum phosphoricum; Ferrum oxyo Austr., Bor., Hamb.*) $6^1/_2$ Gewth. krystallisirtes officin. phosphor der doppelten Menge heissen destillirten Wassers gelöst u Gefäss, welches die 6—8fache Menge kalten destillirten sen. Andererseits werden in einem Setzkolben 10 Gewi wogen, 2 Gewichtsth. reine concentrirte Schwefelsäure z wichtsth. Eisenfeilspähne eingetragen und das Ganze zun auf in der Wärme so lange digerirt, bis keine Gasentv nommen werden kann. Man filtrirt hierauf unmittelbar i man von Zeit zu Zeit in wirbelnde Bewegung versetzt. abgeflossen, wird das rückstandige Eisen und das Filt ausgesüsst. Der anfängliche Niederschlag ist weiss und phosphorsaurem Eisenoxydul ($3FeO, cPO^5 + Aq.$), es n Bildung Säure frei werden, daher die Nothwendigkeit, dieser freien Säure auf die Zusammensetzung des Nie das phosphorsaure Natron etwas im Ueberschuss a Mischung wird sogleich auf ein Seihetuch von gebleic der Niederschlag, welcher durch Aufnahme von Sauers eine graublaue Farbe annimmt, wird nach Abfluss der Wasser vertheilt, dann auf das Seihetuch zurückgegeb

Weinsaures Eisenoxyd-Kali.

Rückstand auf ein leinenes Seihetuch, befördert durch zuweiliges Rütteln das Abfliessen der Flüssigkeit, giesst dann von Neuem Wasser auf, lässt abermals abfliessen u. s. f., bis das Abfliessende geschmacklos sich zeigt. Man entleert hierauf den breiigen Niederschlag in eine Porcellanmensur, fügt $2^1/_4$ Th. feingepulverten kalkfreien Weinstein hinzu und digerirt unter zuweiligem Umrühren in gelinder Wärme, bis Alles oder fast Alles zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst ist. Man giesst diese von dem etwaigen geringen Bodensatze in eine flache Porcellanschaale ab und lässt zunächst in etwas höherer, zuletzt bei sehr gelinder Wärme verdunsten, wobei man, wenn die Flüssigkeit dicklich geworden, dieselbe zum öfteren mit einem Porcellanspatel über die Wandungen der Schaale ausbreitet. Nach vollständiger Austrocknung stellt das Präparat eine leicht ablösbare glänzende, schuppige, braune Masse dar, welche zerrieben ein krümeliges Pulver von bräunlich-grünlicher Farbe liefert. Der also gewonnene Eisenweinstein hat die Zusammensetzung $KO Fe^2O^3\bar{T}$, ist in Wasser vollständig löslich zu einer, wenn verdünnt, bräunlich-gelblichen, wenn concentrirt, grünlich-gelben Flüssigkeit, worin verdünnte Lösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien in der Kälte keinen Niederschlag veranlassen, und nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz eine blaue, Schwefelwasserstoffwasser in Ueberschuss eine rein weisse Trübung (Schwefel) bewirken. — Eine mehr gelbe als bräunlich-grüne Farbe des Präparats im zerriebenen Zustande deutet auf eine zu starke Erwärmung beim Verdampfen, welche die Reduction einer bedeutenden Menge Eisenoxyds zu Oxydul auf Kosten der Weinsäure zur Folge hat. Das Präparat löst sich dann auch nur sehr unvollständig in Wasser auf.

Man erkennt den Eisenweinstein als solchen ausser an den beschriebenen Verhältnissen nicht minder an dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe auf einem Eisenblech oder in einem kleinen Porcellantiegel — er erweicht, bläht sich auf, verkohlt endlich unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt einen Rückstand, dessen wässeriger Auszug alkalisch reagirt, und welcher mit Salzsäure erwärmt dann mit Wasser verdünnt und filtrirt ein Filtrat liefert, worin die üblichen Reagentien sogleich Eisen nachweisen. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem oben beschriebenen Verhalten auf nassem Wege.

Wie das weinsaure Eisenoxydkali kann auch das weinsaure Eisenoxyd-Ammoniumoxyd (*Ferro-Ammonium tartaricum s. Tartras ammonico-ferricus*) = $AmO Fe^2O^3\bar{T}, 4HO$ bereitet werden. Anstatt der $2^1/_4$ Theile Kaliweinstein nimmt man 2 Th. Ammoniakweinstein. (Diesen letzteren stellt man leicht dar, indem man 8 Gewichtsth. Weinsäure in der doppelten Menge heissen Wassers löst, die Hälfte von dieser Lösung mit Salmiakgeist genau neutralisirt und diese neutrale Flüssigkeit in die andere Hälfte der Weinsäurelösung giesst. Man sammelt nach längerer Zeit das abgeschiedene Krystallmehl in einem leinenen Seihetuche, windet aus und lässt dann über weissem Fliesspapier ausgebreitet trocken werden.) Das weinsaure Ammoniumoxyd-Eisenoxyd gleicht dem weinsauren Kali-Eisenoxyd, ist aber in der Wärme weniger leicht zersetzbar und entwickelt mit Kalilauge erhitzt den Geruch nach Ammoniak. Es ist wie jenes in Weingeist unlöslich.

Citronensaures Ammoniumoxyd-Eisenoxyd (*Ferro-Ammonium citricum*) wird bereitet, indem man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit einer Lösung von saurem citronensauren Ammoniumoxyd digerirt, im Uebrigen aber in gleicher Weise verfährt. (Das saure citronensaure Ammoniumoxyd wird erhalten durch Neutralisation einer wässerigen Lösung von Citronensäure mit Salmiakgeist und Verdunsten der Flüssigkeit in gelinder Wärme. Die entstehenden Krystalle haben die Zusammensetzung $HO\,2AmO, \bar{Ci}$. Sie sind in Wasser sehr löslich.)

Stahlkugeln.

§ 309. Eine andere Art von Eisenweinstein sind die sogenannten Stahlkugeln (*Globuli martiati s. Tartari ferruginosi, Tartarus ferruginosus crudus*). Man schüttet in eine gusseiserne Schaale 5 Th. gepulverten rohen Weinstein und 1 Th feine Eisenfeile, mischt gut untereinander, fügt unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so viel heisses Wasser hinzu, als erforderlich, um das Ganze in einen

sehr steifen Brei zu verwandeln, und erwärmt gelinde. Die Oxydation des Eisens zunächst auf Kosten des Wassers beginnt alsbald unter Entwickelung von eigenthümlich riechendem Wasserstoffgas, wodurch das Gemisch aufschwillt und in eine äusserst poröse Masse verwandelt wird, welche, dadurch dem atmosphärischen Sauerstoff sehr zugänglich, diesen rasch absorbirt und eine schwarze Farbe annimmt. Durch zeitweiliges Umrühren kann dieses noch mehr befördert werden. Sobald das Ganze durch und durch schwarz geworden, was unter den erwähnten begünstigenden Verhältnissen binnen einigen Tagen geschieht, wird es durch Wasser und Wärme in eine Masse von Pillenmassenconsistenz verwandelt und in Kugeln von beliebiger Grösse und Schwere geformt, welche, der Luft ausgesetzt, bald erhärten. Stahlkugeln.

Es sind glänzende schwarze Kugeln, ohne Rostflecke, ein grünlich-schwarzes Pulver gebend, das in vielem Wasser zum grössten Theil löslich ist und im Wesentlichen aus weinsaurem Eisenoxyduloxyd und weinsaurem Kali besteht. Es liefert mit Wasser eine trübe Lösung, welche filtrirt schwarzgrün erscheint und bei starker Verdünnung durch gelbes und rothes Blutlaugensalz blau wird. Bei der Prüfung auf trockenem Wege verhält es sich ganz wie oben vom reinen Eisenweinstein angegeben.

8. Milchsaures Eisenoxydul.

$FeO\overline{L}\,3HO$ oder $FeO, C^6H^5O^5\,3HO = 144$.

(*Ferrum oxydulatum lacticum, Lactas ferrosus.*)

§ 310. Man stellt genau nach der S. 288 beschriebenen Weise eine Auflösung von milchsaurem Natron in Weingeist dar und fügt dazu so viel von einer frisch bereiteten concentrirten wässerigen Lösung von Eisenchlorür zu, als zur vollständigen Zersetzung des vorhandenen Natronsalzes erforderlich ist. Diese Eisenchlorürlösung bereitet man auf die Weise, dass man für je 10 Th. bei der Milchsäurebildung verbrauchten zweifach-kohlensauren Natrons 16 Th. Salzsäure von 1,124 spec. Gew. (also von 25 % Säuregehalt) abwägt, diese mit der Hälfte Wasser verdünnt, dann mit $3^1/_4$ Gewichtsth. Eisenfeile zunächst kalt, darauf in der Wärme bis zum Aufhören aller Gasentwickelung digerirt und endlich noch warm filtrirt. Milchsaures Eisenoxydul.

Das Gemisch, anfangs klar, wird in einer weitmündigen Glasflasche durch 24 Stunden sich selbst überlassen, während welcher Zeit das in Folge Wechselzersetzung entstandene milchsaure Eisenoxydul krystallinisch sich abscheidet. Man macht mittelst eines hölzernen Stabes das an den Wänden des Gefässes auskrystallisirte Salz los, giesst das Ganze auf ein Seihetuch von nicht sehr dichter gebleichter Leinwand, lässt abfliessen, was man durch zuweiliges Umrühren befördern kann, zerrührt den Rückstand mit einer neuen Portion rectificirten Weingeistes, lässt abermals abtropfen, bindet dann das Tuch zu einem Ballen zusammen und bringt diesen unter die Presse, welche man sehr allmälig und anfangs mit grosser Vorsicht anzieht. Man kann auch den krystallinischen Niederschlag, nachdem der grössere Theil der überstehenden Flüssigkeit abgegossen oder mittelst eines Hebers abgelassen worden, in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen wird, bringen, darin gut abtropfen lassen, dann rectificirten Weingeist aufgiessen, von Neuem abtropfen lassen und nun auspressen. Der fest zusammengepresste Kuchen wird zwischen den Fingern zerbröckelt, in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier ausgebreitet, bei mässiger Wärme vollends ausgetrocknet, endlich zerrieben.

Aus den geistigen Mutterlaugen wird durch Abdestilliren der Weingeist wieder gewonnen.

Das in der vorbeschriebenen Weise gewonnene milchsaure Eisenoxydul stellt ein grünlich-weisses krystallinisches Pulver dar, ist luftbeständig, besitzt einen süsslichen eisenhaften Geschmack, enthält in 100 Th. 25 Eisenoxydul, 55,8 Milchsäure und 19,2 Wasser. Es ist in 48 Th. kalten Wassers, viel mehr in heissem, mit gelblichgrünlicher Farbe, nicht in Weingeist löslich. Die klar filtrirte wässerige Lösung wird durch gelbes Blutlaugensalz gebläut, durch aufgelöstes essigsaures Bleioxyd nicht

getrübt (Abwesenheit von Schwefelsäure, Salzsäure, Wein-, Citronen- und Aepfelsäure), durch Aetzkalilösung aber gefällt. Wird das letztere trübe Gemisch filtrirt, das Filtrat mit reiner Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und nun auf einer flachen Porcellanschaale oder Untertasse bei der Temperatur des kochenden Wassers eingetrocknet — so darf hierbei keine Verkohlung sich zeigen (Abwesenheit von Gummi und Zucker).

Die Identität und ebenso die Reinheit des milchsauren Eisenoxyduls geht hinreichend aus den eben beschriebenen Verhältnissen und ausserdem aus dem Verhalten in der Hitze hervor. Wird nämlich eine kleine Probe davon auf Platinblech oder in einer kleinen flachen Porcellanschaale über der Weingeistflamme erhitzt, so verkohlt es zunächst unter Verbreitung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruchs, verbrennt dann unter Zurücklassung von rothem Eisenoxyd, welches zugesetztem Wasser keine alkalische Reaction ertheilt (Abwesenheit organischsaurer Alkalisalze).

9. Eisen und Chlor.

Eisen geht mit Chlor zwei Verbindungen ein, welche den beiden basischen Sauerstoff-Eisenverbindungen entsprechen, nämlich: Eisenchlorür, *Chloretum ferrosum*, = FeCl, und Eisenchlorid, *Chloretum ferricum*, = Fe^2Cl^3. Beide Verbindungen können in wässeriger Lösung, in fester wasserhaltiger krystallinischer und in fester wasserfreier krystallinischer Form existiren und sind auch in diesen verschiedenen Formen Gegenstände der pharmaceutischen Praxis.

Eisenchlorür. § 311. a. Flüssiges Eisenchlorür (*Ferrum chloratum solutum Ph. Bor. Ed. VII.*, *Liquor ferri chlorati Ph. Bor. Ed. VI.*, ehemals auch *Liquor ferri muriatici oxydulati*) wird bereitet, indem man in einem geräumigen Kolben mit flachem Boden 1 Gewichtsth. Eisenfeile oder auch Eisendrehspähne mit einer Mischung aus 5 Gewichtsth. reiner Salzsäure von 25 % Säuregehalt (spec. Gew. = 1,124) und halb soviel destillirtem Wasser zunächst in der Kälte, darauf in der Wärme so lange digerirt, als noch Gasentwickelung wahrgenommen wird. Wenn dieses nicht mehr der Fall ist, filtrirt man noch warm in ein anderes tarirtes Gefäss ab, worin vorgängig ein wenig Salzsäure (etwa $^1/_{40}$ von der ursprünglich angewandten Menge) gebracht worden, und süsst nach Abfluss der Flüssigkeit Kolben und Filter sorgfältig durch successives Nachgiessen von soviel Wasser, dass das Gewicht des ganzen Filtrats 9 Gewichtsth. betrage. — Dieses letztere stellt nun eine klare blassgrüne Flüssigkeit dar, deren spec. Gewicht zwischen 1,226 und 1,230, und deren Eisengehalt 10 % beträgt. Die chemische Constitution entspricht somit dem Verhältniss FeCl + $21\frac{1}{2}$ Aq. = 280. Die Flüssigkeit wird durch Weingeist nicht getrübt.

b. Trockenes wasserhaltiges Eisenchlorür (*Ferrum chloratum Ph. Bor. Ed. VI.*, ehemals *Ferrum muriaticum oxydulatum*) wird gewonnen, indem man eine beliebige Menge von dem vorhergehenden flüssigen Präparate in einer Porcellanschaale im Sandbade oder, wenn letztere umstrickt ist, über der Gaskochlampe verdunsten lässt, anfangs bei ziemlichem Feuer, zuletzt, wenn der Inhalt der Schaale dicklich zu werden beginnt, bei vermindertem Feuer, bei welchem Zeitpunkte auch erst mit dem Umrühren mit einem Porcellanspatel begonnen wird. Man fährt damit fort, bis eine herausgenommene Probe der dickbreiigen krystallinischen Masse, auf kaltes Porcellan gebracht und darauf mit dem Spatel ausgebreitet, zu einem trockenen grünlichen Salzpulver erstarrt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, nimmt man die Schaale vom Feuer, setzt dieselbe auf einen Strohkranz und rührt bis zum vollständigen Erkalten um. Das Präparat wird hierauf in das bereit stehende trockene Aufnahmegefäss gefüllt und dieses mit einem gut schliessenden Glasstöpsel verschlossen. Es wird von 100 Theilen verwandten flüssigen Eisenchlorürs zwischen 26—28 Th. betragen. — Es ist ein blass bläulichgrünes oder gelblich-grünliches, krystallinisches, krümeliges Pulver, auf 1 Aeq. Eisenchlorür, = 63,5, 2 Aeq. und darüber Krystallwasser (22—25 %) enthaltend. Die reinen Krystalle (wasserklare blassbläulichgrüne rhombische Säulen mit 4

gestumpften Randkanten oder auch rhombische Oktaëder), wie sie erhalten werden beim Erkalten einer concentrirten frisch bereiteten Lösung, enthalten 4 Aequiv. (36,6 %) Krystallwasser, zerfliessen sehr leicht an der Luft, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorid und Oxyd, lassen sich daher auch in dieser Form nicht vorräthig halten. Das abgedampfte Präparat ist in Wasser und Weingeist löslich zu einer etwas trüben Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren klar und grünlich gefärbt erscheint. Die spirituöse Lösung war ehemals unter dem Namen *Tinctura ferri muriatici* officinell. In Aether ist es unlöslich.

Wasserleeres Eisenchlorür.

c. Wasserleeres Eisenchlorür wird erzeugt, wenn man über in einem Porcellanrohre bis zum Glühen erhitzte Eisendrehspähne trockenes Chlorwasserstoffgas strömen lässt, oder ein Gemenge aus 1 Th. feinem Eisenpulver und 2 Th. fein zerriebenem, vollkommen trockenem Salmiak in einem Arzneiglase mit nicht allzudickem Boden, welches man in einem Tiegel mit Sande umgiebt, allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt, dabei so lange erhält, als noch brennbares Gas aus dem Glase ausströmt, dann den Tiegel aus dem Feuer nimmt, die Oeffnung des Glases mit einem Kreidestöpsel verschliesst und das Ganze erkalten lässt. Es entweicht im ersten Falle Wasserstoffgas, im zweiten Ammoniakgas, Stickgas und Wasserstoffgas, und es bleibt Eisenchlorür zurück, in letzterem Falle in Gestalt einer aus zarten, grauweissen, seideglänzenden Blättchen bestehenden lockeren Masse, deren Zusammensetzung den Verhältnissen FeCl = 63,5 entspricht. — Bei der fabrikmässigen Gewinnung der Chlorwasserstoffsäure aus gusseisernen Cylindern findet sich gewöhnlich die innere obere Wölbung der Cylinder mit einer dicken krystallinischen Kruste von wasserleerem Eisenchlorür, welche sich nicht ablösen lässt, bedeckt.

Erkennung und Prüfung des Eisenchlorürs.

Man erkennt das Eisenchlorür in seinen verschiedenen Formen theils am äussern Ansehn, theils an dem Verhalten der sehr verdünnten wässerigen Lösung gegen Auflösungen von rothem Blutlaugensalz und von Höllenstein. Das erstere Reagens veranlasst einen blauen, das zweite einen käsigweissen Niederschlag. Die Reinheit ergiebt sich hinreichend aus dem Verhalten der concentrirten und filtrirten Lösung gegen viel Schwefelwasserstoffwasser und gegen Weingeist. Das erstere Reagens darf nur eine geringe milchigte Trübung (ausgeschiedener Schwefel aus dem Reagens in Folge eines nie fehlenden Gehalts an Chlorid), das zweite keine Fällung veranlassen (Unterschied vom schwefelsauren Eisenoxydul). Die Prüfung auf Zink kann erforderlichen Falles ganz in derselben Weise, wie S. 538 angegeben, ausgeführt werden.

Flüssiges Eisenchlorid.

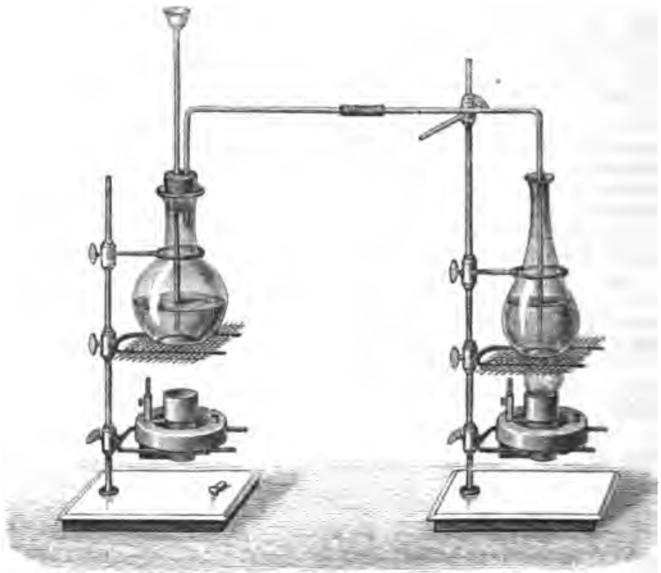
§ 312. a. Um flüssiges Eisenchlorid (*Ferrum sesquichloratum solutum s. Liquor ferri sesquichlorati Ph. Bor.*, ehemals *Liquor ferri muriatici oxydati*) zu bereiten, kann man zunächst auf zwei verschiedene Weisen verfahren, nämlich:

1. in einen mehr cylindrischen als bauchigen Setzkolben, welcher leer tarirt worden, werden 9 Gewichtsth. flüssiges Eisenchlorür von 1,226—1,230 spec. Gew. gegeben, der Kolben selbst so gestellt, dass dessen Inhalt durch eine untergestellte Weingeistlampe leicht auf der Temperatur zwischen 55 und 65° erhalten werden kann, und in dasselbe nun das aus einem andern mehr weiten als hohen Kolben, worin eine Mischung von 2 Th. gepulvertem rothen chromsauren Kali mit 11—12 Th. roher Salzsäure von 1,16 specif. Gew. enthalten, bei anfangs gelindem Erwärmen langsam sich entwickelnde Chlorgas eingeleitet (Fig. 130). Sobald die chlorentwickelnde Mischung, deren Temperatur gegen das Ende bis zum Kochen gesteigert wird, durch und durch grün geworden (vgl. S. 119), wird auch alles Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeführt worden sein, wie man sich leicht durch eine nähere Prüfung überzeugen kann. Man nimmt den Apparat auseinander, stellt den Kolben in das Sandbad und lässt in nicht allzuhoher Temperatur verdunsten, bis das Gewicht des Inhalts 6 Th. beträgt. (Die Chlorirung muss an einem freien Orte ausgeführt werden, da nicht zu vermeiden ist, dass ein Theil des Chlorgases unabsorbirt in den Raum entweiche, obwohl durch das Warmhalten der Eisenchlorürlösung die Absorption allerdings erheblich befördert wird.

Eisenchloridflüssigkeit.

2. In einen tarirten verhältnissmässig sehr weiten Setzkolben mit möglich langem Halse, welcher auch so geräumig ist, dass er von den aufzunehmende

Fig. 130.



Materialien nur bis $^1/_3$ angefüllt wird, werden 9 Gewichtsth. officinelle Eisenchlo rürlösung, $2^1/_2$ Gewichtsth. officinelle reine Salzsäure von 25 % Säuregehalt un etwas reichlich 1 Gewichtsth. officinelle reine Salpetersäure gleichfalls von 25 % Säuregehalt gegeben. Der Kolben wird durch Aufsetzen eines Glastrichters los verschlossen, im Sandbade oder über der Weingeist- oder Gaslampe mit unter gelegtem Drahtnetze so lange gelinde erwärmt, bis alle Gasentwickelung aufgehör und der Inhalt eine reine röthlichgelbe Farbe angenommen hat. Der Trichte wird dann hinweggenommen und die Erwärmung unterhalten, bis das Gewich des Kolbeninhalts 6 Th. beträgt.

Aetiologie des Vorgangs.

Der chemische Vorgang bei der so eben beschriebenen Operation wird durc nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$\overbrace{2(FeCl + Aq.)}^{560} + \overbrace{(HCl + Aq.)}^{146} + \overbrace{{}^1/_3(NO^5 + Aq.)}^{72} = \overbrace{(Fe^2Cl^3 + Aq.)}^{373} + H\ldots$$
$$+ {}^1/_3(NO^2).$$

Die anfänglich dunkele Färbung des salpetersäurehaltigen Gemisches wir durch die zunächst stattfindende Absorption des aus der Desoxydation der Salpe tersäure hervorgehenden Stickoxyds durch das überschüssige Eisenchlorür beding In dem Maasse aber als letzteres abnimmt, entweicht das Stickoxyd gasförmi und bewirkt das Schäumen der Mischung, daher auch, um ein Uebersteigen z vermeiden, das Erwärmen behutsam geschehen und der Kolben geräumig sei muss. Nöthigenfalls kann aber auch einem drohenden Ueberfliessen dadurch vor gebeugt werden, dass man in solchem Falle den Trichter in die Höhe hebt un durch denselben etwas laues Wasser eingiesst.

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene Eisenchloridlösung stell eine klare dunkelgelbrothe Flüssigkeit dar, deren specif. Gew. 1,480—1,484 be 15° C. und deren Eisengehalt 15 % beträgt. Die chemische Constitution entsprich somit den Verhältnissen $\overbrace{Fe^2Cl^3}^{162,5} + 210^1/_2$ Aq. = 373. Sie ist mit Wasser, Wein

geist und Aetherweingeist mischbar. Werden die letzteren Mischungen in einem wohlverschlossenen Gefässe von starkem Glase den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so werden sie allmälig farblos, indem das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt wird unter Erzeugung von Chlorwasserstoff u. s. w. In nicht luftdicht verschlossenen Gefässen nimmt die farblose Flüssigkeit allmälig wieder eine goldgelbe Farbe an, indem durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft von Neuem Eisenchlorid entsteht. (Eine solche vorgängig gebleichte und dann wieder goldgelb gewordene ätherische Chloreisenlösung war früher unter dem Namen Bestucheff'sche nervenstärkende Tinctur *[Tinctura nervino-tonica Bestucheffii s. Tinctura ferri chlorati aetherea]* als Arzneimittel sehr geschätzt.) Wird die Eisenchloridflüssigkeit mit reinem Aether geschüttelt, so entzieht letzterer dem Wasser einen grossen Theil des Chlorids und schwimmt als eine gelb gefärbte Flüssigkeit oben auf. Wird nun diese letztere abgeschieden und in einem verschlossenen cylindrischen Glase mit starken Wandungen dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird das Chlorid ebenfalls zu Chlorür reducirt, welches aber, weil in reinem Aether unlöslich, in weissen Kryställchen sich abscheidet.

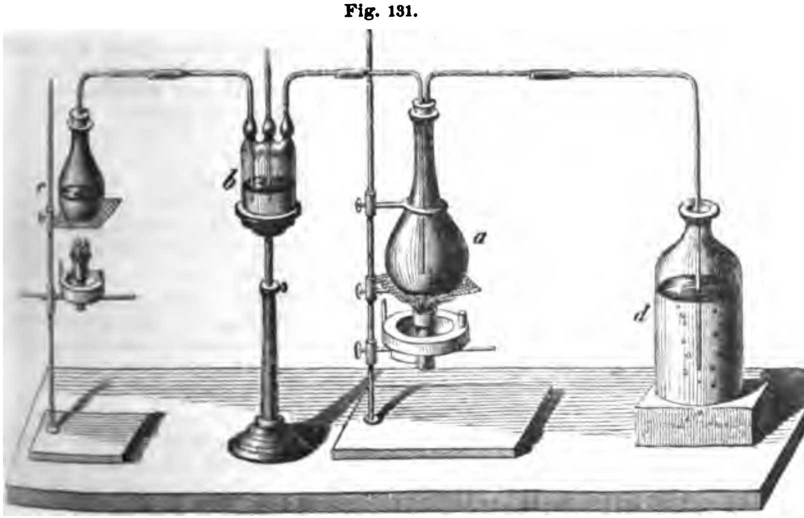
Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid.

b. Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid wird erhalten, indem man die auf die eine oder die andere Weise gewonnene, 6 Gewichtsth. betragende Eisenchloridlösung in einer tarirten Porcellanschaale bis auf $4^1/_2$ Gewichtsth. verdunstet, die Schaale darauf aus dem Sandbade herausnimmt und mit einer Glasplatte oder Glasglocke überdeckt an einem kühlen Orte sich selbst überlässt. Allmälig verwandelt sich hier das Ganze in eine krystallinische Masse, welche auf 1 Aeq. Eisenchlorid 12 Aeq. Wasser (40 %) enthält. Indem man den Boden der Schaale im Dampfbade gelinde erwärmt, löst sich die fest anhängende Masse ab und lässt sich dann leicht herausnehmen. Sie wird mit einer Porcellanpistille in Stücke zerschlagen und in einem weitmündigen Gefässe mit Glasstöpsel aufbewahrt. — Wird die Eisenchloridlösung in gelinder Wärme noch weiter verdunstet und dann bei Seite gestellt, so entstehen durchscheinende grosse rothgelbe Krystalle, welche nur 5 Aeq. Wasser enthalten, an der Luft zerfliessen und zunächst in die gewässertere Verbindung übergehen. In einer Retorte mit Vorlage allmälig noch stärker erhitzt, verliert das wasserhaltige Eisenchlorid ausser Wasser auch Salzsäure, und zuletzt sublimirt wasserleeres Chlorid auf und Eisenoxyd bleibt am Boden der Retorte zurück. — Wird eine verdünnte wässerige Lösung von Eisenchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 300° erhitzt, so scheidet sich ebenfalls Eisenoxyd ab.

Wasserleeres Eisenchlorid.

c. Wasserleeres Eisenchlorid wird auch gewonnen, indem man Eisendraht in einem Strome von Chlorgas erhitzt, oder indem man trockenes Chlorgas

Fig. 131.



Eisenchlorid. auf gelind erhitztes wasserleeres Eisenchlorür strömen lässt. Man benutzt hierzu das durch Erhitzen eines Gemenges aus Eisenpulver und Salmiak (vgl. S. 547) gewonnene poröse krystallinisch-blätterige Eisenchlorür. Man schüttet 8 Th. desselben in den langhalsigen Kolben *a* (Fig. 131), welchen man auf der einen Seite mit dem Chlorentwickelungsapparate *b* und *c*, und auf der anderen Seite mit dem Kalkmilch enthaltenden Gefässe *d* verbindet. In dem Kolben *c* sind auf 8 Th. in Arbeit genommenen Eisenchlorürs $3^1/_2$ Th. zweifach-chromsaures Kali und 20 Th. rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gew., in der dreifach-tubulirten Flasche *b* concentrirte Schwefelsäure behufs der Austrocknung des durchströmenden Chlorgases enthalten. Sobald der Apparat zusammengesetzt ist, wird gelindes Feuer unter das Eisenchlorür gegeben und darauf auch die Chlorentwickelung langsam eingeleitet. Das Chlor wird von dem Eisenchlorür rasch aufgenommen und durch die dabei entwickelte Wärme das Eisenchlorid theilweis aufsublimirt. Man fährt mit der Erwärmung der Chlormischung fort, bis dieselbe durch und durch grün geworden, und hebt dann sofort die Verbindung zwischen *b* und *c* auf. In dem Kolben *a* findet sich nun das Eisenchlorid in Gestalt irisirender Blättchen vor. Es wird in ein mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenes Gefäss ausgeschüttet und wohl verschlossen aufbewahrt, da es sonst leicht Feuchtigkeit anzieht.

Das durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Eisen oder wasserleeres Eisenchlorür in der Wärme erzeugte Eisenchlorid bildet, wie schon erwähnt, metallglänzende irisirende Blättchen (*Flores Martis*), das durch Sublimation gewonnene Präparat bildet dunkelgelbbraune strahlig-krystallinische Massen (*Sublimatum Martis*). Beide ziehen an der Luft Feuchtigkeit an und zerfliessen endlich zu einer dunkelbraunrothen Flüssigkeit (*Oleum Martis*), welche mit der Eisenchloridflüssigkeit identisch, doch jedenfalls von Eisenoxyd, Salzsäure und Salpetersäure frei ist, was mit dem auf nassem Wege nach der einen oder der andern Weise gewonnenen Präparate, wenn nicht genau verfahren wurde, nicht immer der Fall sein dürfte. (In Betreff der näheren Prüfungen in diesen und anderen Beziehungen vgl. Die Prüfung chemischer Arzneimittel etc. 1866. S. 104.)

Eisensalmiak. § 313. Das Eisenchlorid bildet mit den Chloralkalimetallen Doppelchloride, die aber nicht sehr beständig sind und schon durch Wasser zersetzt werden. Werden Eisenchlorid und Chlorammonium zusammen in Wasser aufgelöst, die Auflösung in der Wärme bis zur Bildung einer Salzhaut abgedampft, so bilden sich mehr oder weniger tief orangeroth gefärbte cubische Krystalle, die oft so an einander gereiht sind, dass sie Rhomboëder zu sein scheinen, und von sehr wechselndem Eisenchloridgehalt, daher man, um ein gleichmässiges Präparat zu erhalten, entweder die Lösung bis zum letzten Tropfen auskrystallisiren lassen und die gesammten Krystalle dann nach vollständigem Austrocknen in ein gleichförmiges Pulver verwandeln muss, oder man dampft die Auflösung hintereinander unter beständigem Umrühren bei einer den Siedepunkt des Wassers nicht übersteigenden Temperatur bis zur Trockene ein. Noch zweckmässiger verfährt man, wenn man reinen sublimirten Salmiak durch Stossen in einem eisernen Mörser und Sieben in feines Pulver verwandelt, dieses in einer Porcellanschaale mit der vorschriftsmässigen Menge Eisenchloridflüssigkeit innig mischt, die Mischung in mässig erwärmtem Sandbade trocken werden lässt, dann in der Schaale selbst oder in einem erwärmten Porcellanmörser fein zerreibt, was hier mit keiner Schwierigkeit verbunden ist, und das also gewonnene sehr gleichartig orangegelbe Pulver in einem gut verschliessbaren Glase aufbewahrt.

Dessen verschiedene Benennungen. Das auf die eine oder die andere Weise bereitete Präparat ist unter den Namen *Ammoniacum hydrochloratum ferratum* (*Sal Ammoniacum martiatum, Chloretum ferrico-ammonicum*, *Ammonium chloratum ferratum Ph. Austr.*) officinell. Ehemals wurde das Präparat auf trockenem Wege durch Erhitzen eines Gemenges aus Eisenoxyd und Salmiak in passenden Sublimirgefässen dargestellt und führte den Namen *Flores Salis Ammoniaci martiales.*

Erkennung und Prüfung. Man erkennt den Eisensalmiak leicht am äussern Ansehen und dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Aetzkaliflüssigkeit, welche Ammoniak, durch den Geruch wahrnehmbar, daraus entwickelt und Eisenoxydhydrat daraus niederschlägt. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Auflöslichkeit in Was-

esem, wenn die Fällung durch Eingiessen der Eisenlösung in die Blutlaugensalz-sung geschehen und nicht umgekehrt, wie im Obigen vorgeschrieben ist.

Das reine Berlinerblau stellt unzerrieben mehr oder weniger grosse blaue lassen dar, welche auf dem frischen Bruche, wie Indigo, glänzend kupferfarben rscheinen; zerrieben ist es ein schön dunkelblaues, geruch- und geschmackloses Pulver; auf einem Streifen dünnen Eisenblechs oder in einem dünnen Porcellan-chälchen erhitzt, verbrennt es unter Verbreitung ungefärbter, gleichzeitig nach Ammoniak und Blausäure riechender Dämpfe mit Zurücklassung einer rostfarbe-nen Asche, welche dem Wasser eine stark alkalische Reaction ertheilt. Es ist in Wasser, Weingeist, und verdünnter Mineralsäure unlöslich; durch Lösungen von kaustischen und kohlensauren Alkalien dagegen wird es zersetzt und unter Aus-scheidung von rostfarbenem Eisenoxydhydrat in Kaliumeisencyanür zurückgeführt, nämlich:

$$3FeCy, 2Fe^2Cy^3 + 6KOHO = 2(Fe^2O^3 3HO) + 3(2KCy, FeCy).$$

Turnbull's Blau.

Das mittelst rothen Blutlaugensalzes und Eisenoxydullösung dargestellte Ber-linerblau (auch Turnbull's Blau genannt) stimmt im Allgemeinen mit dem vor-hergehenden überein und ist wesentlich nur im Betreff der relativen Verhältnisse der nähern Bestandtheile verschieden. Eine grössere Verschiedenheit in der Zu-sammensetzung bietet dagegen der blaue Körper dar, welchen man mittelst gelben Blutlaugensalzes und eines Eisenoxydulsalzes erhält. Wenn man in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenchlorür mit der Vorsicht eintröpfelt, dass nicht die ganze Quantität des ersteren zerlegt werde, den entstandenen bläulichweissen Niederschlag sammelt und auf einem flachen Gefässe der Einwirkung der Luft aussetzt, bis er blau ge-worden, so ist hierbei ein Theil des zunächst entstandenen Eisencyanürs (denn $2KCy, FeCy + 2FeOSO^3 = 2KOSO^3 + 3FeCy$) durch Absorption von Sauer-stoff aus der Luft in Eisenoxyd und Eisencyanid übergegangen, welches letztere mit einem andern Theile Eisencyanür zu Eisencyanür-cyanid sich verbindet, das mit dem ersteren vereinigt bleibt, nämlich:

$$9FeCy + 3O + x\,Aq. = (3FeCy\,2Fe^2Cy^3 + Fe^2O^3 + x\,Aq.).$$

Basisches Berlinerblau.

Man nennt das also gewonnene Berlinerblau basisches oder auch lösliches Berlinerblau, weil es nämlich die Eigenschaft hat, sich, nachdem die fremden Salze (schwefelsaures Kali oder Chlorkalium) durch Aussüssen entfernt worden sind und das Aussüsswasser anfängt rein zu werden, in reinem Wasser zu einer schönen dunkelblauen Flüssigkeit zu lösen, die als Lasirfarbe benutzt werden kann. —

Noch viel abweichender von reinem Berlinerblau sind die verschiedenen im Handel mit den Namen Berlinerblau, Pariserblau, Preussisch- und Diesbacherblau bezeichneten blauen Malerfarben. Dieselben enthalten allerdings als blaufärbendes Substrat Eisencyanür-cyanid, ausserdem aber mehrentheils noch mannigfaltige andere Beimengungen (Talk- und Thonerde, Schwerspath, Zinkoxyd u. a.), und dürfen daher ohne nähere Prüfung niemals als Arzneimittel anstatt des selbstbereiteten reinen Berlinerblaus angewandt werden.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Berlinerblau im Allgemeinen als solches an dem oben be-schriebenen Verhalten beim Erhitzen an der Luft und gegen Lösungen von ätzen-den Alkalien. Um die Reinheit zu ermitteln, breitet man etwa 15 Grane (oder 1 Grmm.) von dem fein zerriebenen Körper in einem flachen Porcellanschälchen aus, erhitzt über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen und lässt vollstän-dig verglimmen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in etwas erwärmte officinelle reine Salzsäure eingetragen — es muss unter schwachem Aufbrausen sich vollständig lösen (gegenfalls enthält das Präparat fremde, nach solcher Be-handlung in Salzsäure unlösliche Einmengungen). Die salzsaure Lösung wird nach vorgängigem Zusatze von etwas chlorsaurem Kali erhitzt, darauf mit etwas Was-ser verdünnt, in zwei Portionen getheilt, die eine Portion in erwärmte verdünnte Aetzkalilösung, die andere in erwärmten verdünnten Salmiakgeist eingetragen, doch so, dass das Al[illegible]rk vorherrschend bleibt; beide alkalische Mischungen

digen Auflösung allen Zuckers. Zwanzig Theile dieses Syrups enthalten einen Theil Eiseniodür.

Ferrum iodatum saccharatum.

β. *Ferrum iodatum saccharatum.* Man übergiesst in einem Kölbchen 3 Gewichtsth. trockenes Iod mit doppelt soviel destillirten Wassers, fügt allmälig unter Umschütteln 1 Gewichtsth. Eisenpulver hinzu, fährt, nachdem alles Eisen eingetragen, mit dem Umschütteln fort, bis alle braune Farbe verschwunden, filtrirt und süsst das Filter mittelst der Spritzflasche mit wenig Wasser aus. Man giesst hierauf das schwach bläulichgrün gefärbte Filtrat in eine blank gescheuerte Schaale von geschmiedetem Eisenblech, lässt über der Weingeistlampe bei mässigem Feuer, ohne umzurühren, verdampfen, bis ein mittelst eines Spatels herausgenommener Tropfen auf kaltem Porcellan erstarrt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so nimmt man die Schaale vom Feuer, setzt dieselbe auf einen Kranz, lässt ein wenig erkalten, rührt dann portionsweise von dem bereit gehaltenen vollkommen ausgetrockneten Milchzucker 15 Gewichtsth. hinzu und vollendet endlich die Mischung in einem passenden Mörser. Man erhält in dieser Weise ein graulich weisses Pulver, welches mit Wasser eine farblose Lösung giebt, und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt unverändert bleibt. — Den Milchzucker in der Eiseniodürflüssigkeit unmittelbar zu lösen und das Ganze dann zu verdunsten, ist durchaus unpraktisch, indem hierbei der Milchzucker mehr oder weniger in unkrystallisirbaren Schleimzucker umgewandelt wird und die Masse in Folge dessen sehr schwierig auszutrocknen ist.

11. Eisen und Cyan.

Berlinerblau.

§ 315. Eisen geht, wie mit Sauerstoff und Chlor, auch mit Cyan zwei Verbindungen ein, nämlich Eisencyanür, *Cyanetum ferrosum*, = FeCy, und Eisencyanid, *Cyanetum ferricum*, = Fe^2Cy^3. Keine von beiden Verbindungen ist aber für sich bekannt, bilden aber unter einander zu Eisencyanür-cyanid *(Cyanetum ferroso-ferricum)* verbunden die verschiedenen Arten des sogenannten Berliner- oder Preussischblaus (*Coeruleum Berolinense*), welche durch Wechselwirkung zwischen gelbem Blutlaugensalz und Eisenoxydsalzen, rothem Blutlaugensalz und Eisenoxydulsalzen entstehen; z. B.

1) $3(2KCy, FeCy\,3HO) + 2(Fe^2O^3\,3SO^3 + Aq.) + Aq. = (3FeCy\,2Fe^2Cy^3 + 6KOSO^3 + Aq.$

2) $3KCy, Fe^2Cy^3 + 3FeOSO^3 + Aq. = 3FeCy, Fe^2Cy^3 + 3KOSO^3 + Aq.$

Die erstere Verbindung ist es besonders, welche zuweilen arzneilich benutzt und zu diesem Zwecke auf die Weise gewonnen wird, dass man in 12 Th. schwefelsaure Eisenoxydflüssigkeit von 1,33 spec. Gew. (vgl. S. 538), oder halb soviel Eisenchloridflüssigkeit von 1,480 spec. Gew., welche mit der 10fachen, in letztem Falle mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt worden, unter fortdauerndem Umrühren eine Lösung von 7 Th. gelbem Blutlaugensalz ebenfalls in der 10fachen Menge Wasser einträgt. Den entstandenen Niederschlag lässt man absetzen, entfernt die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers und sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuche. Nach dem Ablauf der Flüssigkeit wird der Niederschlag in das Gefäss zurückgegeben, von Neuem mit Wasser zerrührt und abermals abgeseiht. Dieses Auswaschen wird mehrere Male wiederholt, bis das Aussüsswasser hinreichend rein abfliesst. Das Präparat wird hierauf auf gebrannte Thonplatten ausgebreitet und in mässiger Wärme getrocknet, da es in höherer Temperatur leicht Feuer fängt und wie Zunder verglimmt. — Wie aus der obigen Gleichung hervorgeht, besteht das also gewonnene reine Berlinerblau im Wesentlichen aus einer Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid in dem Verhältnisse von 3 Molecülen des ersteren auf 2 des letzteren; ausserdem enthält es aber noch eine nicht unbedeutende Menge Wasser (24 % und darüber) und mehr oder weniger noch unverändertes Kaliumeisencyanür (gelbes Blutlaugensalz), welches sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen lässt; besonders enthält es viel von

Wenn die Fällung durch Eingiessen der Eisenlösung in die Blutlaugensalzlösung geschehen und nicht umgekehrt, wie im Obigen vorgeschrieben ist.

Das reine Berlinerblau stellt unzerrieben mehr oder weniger grosse blaue Massen dar, welche auf dem frischen Bruche, wie Indigo, glänzend kupferfarben erscheinen; zerrieben ist es ein schön dunkelblaues, geruch- und geschmackloses Pulver; auf einem Streifen dünnen Eisenblechs oder in einem dünnen Porcellanschälchen erhitzt, verbrennt es unter Verbreitung ungefärbter, gleichzeitig nach Ammoniak und Blausäure riechender Dämpfe mit Zurücklassung einer rostfarbenen Asche, welche dem Wasser eine stark alkalische Reaction ertheilt. Es ist in Wasser, Weingeist, und verdünnter Mineralsäure unlöslich; durch Lösungen von kaustischen und kohlensauren Alkalien dagegen wird es zersetzt und unter Ausscheidung von rostfarbenem Eisenoxydhydrat in Kaliumeisencyanür zurückgeführt, nämlich:

$$3FeCy, 2Fe^2Cy^3 + 6KOHO = 2(Fe^2O^3 3HO) + 3(2KCy, FeCy).$$

Turnbull's Blau.

Das mittelst rothen Blutlaugensalzes und Eisenoxydullösung dargestellte Berlinerblau (auch Turnbull's Blau genannt) stimmt im Allgemeinen mit dem vorhergehenden überein und ist wesentlich nur im Betreff der relativen Verhältnisse der nähern Bestandtheile verschieden. Eine grössere Verschiedenheit in der Zusammensetzung bietet dagegen der blaue Körper dar, welchen man mittelst gelben Blutlaugensalzes und eines Eisenoxydulsalzes erhält. Wenn man in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenchlorür mit der Vorsicht eintröpfelt, dass nicht die ganze Quantität des ersteren zerlegt werde, den entstandenen bläulichweissen Niederschlag sammelt und auf einem flachen Gefässe der Einwirkung der Luft aussetzt, bis er blau geworden, so ist hierbei ein Theil des zunächst entstandenen Eisencyanürs (denn $2KCy, FeCy + 2FeOSO^3 = 2KOSO^3 + 3FeCy$) durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in Eisenoxyd und Eisencyanid übergegangen, welches letztere mit einem andern Theile Eisencyanür zu Eisencyanür-cyanid sich verbindet, das mit dem ersteren vereinigt bleibt, nämlich:

$$9FeCy + 3O + x\,Aq. = (3FeCy\,2Fe^2Cy^3 + Fe^2O^3 + x\,Aq.).$$

Basisches Berlinerblau.

Man nennt das also gewonnene Berlinerblau basisches oder auch lösliches Berlinerblau, weil es nämlich die Eigenschaft hat, sich, nachdem die fremden Salze (schwefelsaures Kali oder Chlorkalium) durch Aussüssen entfernt worden sind und das Aussüsswasser anfängt rein zu werden, in reinem Wasser zu einer schönen dunkelblauen Flüssigkeit zu lösen, die als Lasirfarbe benutzt werden kann. —

Noch viel abweichender von reinem Berlinerblau sind die verschiedenen im Handel mit den Namen Berlinerblau, Pariserblau, Preussisch- und Diesbacherblau bezeichneten blauen Malerfarben. Dieselben enthalten allerdings als blaufärbendes Substrat Eisencyanür-cyanid, ausserdem aber mehrentheils noch mannigfaltige andere Beimengungen (Talk- und Thonerde, Schwerspath, Zinkoxyd u. a.), und dürfen daher ohne nähere Prüfung niemals als Arzneimittel anstatt des selbstbereiteten reinen Berlinerblaus angewandt werden.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Berlinerblau im Allgemeinen als solches an dem oben beschriebenen Verhalten beim Erhitzen an der Luft und gegen Lösungen von ätzenden Alkalien. Um die Reinheit zu ermitteln, breitet man etwa 15 Grane (oder 1 Grmm.) von dem fein zerriebenen Körper in einem flachen Porcellanschälchen aus, erhitzt über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen und lässt vollständig verglimmen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in etwas erwärmte officinelle reine Salzsäure eingetragen — es muss unter schwachem Aufbrausen sich vollständig lösen (gegenfalls enthält das Präparat fremde, nach solcher Behandlung in Salzsäure unlösliche Einmengungen). Die salzsaure Lösung wird nach vorgängigem Zusatze von etwas chlorsaurem Kali erhitzt, darauf mit etwas Wasser verdünnt, in zwei Portionen getheilt, die eine Portion in erwärmte verdünnte Aetzkalilösung, die andere in erwärmten verdünnten Salmiakgeist eingetragen, doch so, dass das Alkali stark vorherrschend bleibt; beide alkalische Mischungen

werden nach tüchtigem Schütteln filtrirt und beide Filtrate mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt — es darf in keinem Falle irgend eine Trübung eintreten, welche auf fremde metallhaltige Einmengungen (Blei, Kupfer, Zink) hinweisen würde. Ebenso darf auch die ammoniakalische Mischung weder durch kohlensaures Natron (alkalische Erde), noch bei Wirkungslosigkeit des letzteren Reagens durch phosphorsaures Natron (Magnesia), und die kalihaltige nicht durch Salmiaklösung (Thonerde) getrübt werden.

12. Eisen und Schwefel.

Schwefeleisen

§ 316. Eisen und Schwefel verbinden sich in sehr mannigfaltigen Verhältnissen, auch sind mehrere von diesen Verbindungen im Mineralreiche sehr häufig verbreitet, so das Zweifach-Schwefeleisen (FeS^2), bei den Mineralogen **Schwefelkies** (**Eisenkies**) genannt, und die unter dem Namen **Magnetkies** (**magnetischer Eisenkies**) bekannte Verbindung des Einfach-Schwefeleisens und Anderthalb-Schwefeleisens ($5\,FeS, Fe^2S^3$), welcher Name auf die Eigenschaft dieses Minerals, vom Magnet angezogen zu werden, sich bezieht. Das Einfach-Schwefeleisen kommt für sich nicht rein vor, wird aber behufs der Anwendung zur Erzeugung von Schwefelwasserstoffgas auf trockenem Wege (a), und behufs der Anwendung als Gegenmittel bei Vergiftungen durch giftige Metallpräparate auf nassem Wege (b) künstlich dargestellt.

auf trocknem Wege,

a. Sechs Theile rostfreie Eisenfeilspähne und vier Theile gepulverter Schwefel werden in einem Graphittiegel, welcher nur zu $^2/_3$ davon angefüllt werden darf, in etwa $^1/_2$ Zoll hohen Lagen fest und so auf einander geschichtet, dass zu unterst eine Lage Schwefel, dann eine Lage Eisen und abwechselnd so fort, so dass zu oberst wieder eine Lage Schwefel kommt; man bedeckt den Tiegel mit einem abgerundeten Ziegelsteine, worin man in der Mitte eine kleine Oeffnung gebohrt, und verschliesst die Fugen mit einem Lutum aus Lehm und Blut. Nachdem das Lutum getrocknet ist, stellt man den Tiegel auf einen Thonstein in einem gut ziehenden Windofen, giebt Anfangs sehr gelindes Kohlenfeuer, verstärkt dieses, wenn kein Schwefel mehr aus der Oeffnung des Deckels herausbrennt, bis zum Glühen des Tiegels, und erhält letzten dabei $^1/_2$ Stunde hindurch. Nach vollständigem Erkalten des Tiegels nimmt man das zu einer porösen grauschwarzen Masse erstarrte Schwefeleisen heraus, zerschlägt es in grobe Stücke und bewahrt es in einem verschlossenen Gefässe auf.

auf nassem Wege.

b. In 6 Th. Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew. wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, wodurch das Ammoniak in Ammoniumsulfhydrat, NH^4S, HS, verwandelt wird, darauf werden noch 4 Th. desselben Salmiakgeistes zugefügt; die Mischung wird in einer geräumigen Flasche mit der sechsfachen Menge destillirten Wassers verdünnt und in diese Flüssigkeit nun eine frischbereitete Auflösung von 8 Th. krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul eingetragen. Man schüttelt das Ganze wohl um, füllt das Gefäss mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser vollends voll, verschliesst es gut, lässt absetzen und zieht dann die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab. Man übergiesst den Bodensatz abermals mit ausgekochtem Wasser, lässt wieder absetzen, zieht das Klare ab und wiederholt diese Operation noch einige Male. Der auf diese Weise wohl ausgesüsste Niederschlag, aus **hydratischem Schwefeleisen**, *Ferrum sulfuratum hydraticum*, bestehend, wird in eine luftdicht zu verschliessende Flasche übergegossen und in dieser breiigen Form zum Gebrauch aufbewahrt. Es besitzt unter allen bis dahin empfohlenen chemischen Gegenmitteln bei Vergiftungen durch Metallgifte unstreitig die ausgedehnteste Wirksamkeit. Alle aufgelösten basischen Metalloxyde werden dadurch in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt und in Folge dessen verhältnissmässig unschädlich gemacht, während das Eisen als Eisenoxydulsalz in die Auflösung übergeht. Letzteres kann nun zwar seinerseits nicht als indifferent betrachtet werden, indess durch einen Zusatz von säurefreier Magnesia zu dem hydratischen Schwefeleisen lässt es sich ebenfalls beseiti-

Ist ein treffliches Mittel gegen Metallgifte

gen. Ein indifferentes Magnesiasalz wird gebildet und Eisenoxydulhydrat fällt zugleich mit dem Schwefelmetall nieder. Eine solche Mischung aus hydratischem Schwefeleisen und Magnesia hat ausserdem den grossen Vortheil, auch das Cyanquecksilber unschädlich zu machen, indem es dasselbe in Schwefelquecksilber und Cyan-Eisen-Magnesium (Magnesium-Eisencyanür) verwandelt. Hydratisches Schwefeleisen allein würde sich damit in Schwefelquecksilber, Cyanwasserstoff und Eisenoxydul umsetzen. Eine Beimischung von Eisenoxydulhydrat zu dem magnesiahaltigen hydratischen Schwefeleisen macht letzteres endlich auch zu einem die Giftigkeit anderweitiger giftiger Cyanverbindungen aufhebenden Mittel, und somit zu einem ziemlich allgemeinen Gegengift.

und in Verbindung mit Magnesia auch gegen Cyanquecksilber,

mit Magnesia und Eisenoxydulhydrat gegen Cyangifte überhaupt.

Man erhält diese letzte Mischung (*Oxysulfuretum Ferri c. Magnesia*), wenn man das nach obiger Vorschrift bereitete breiige hydratische Schwefeleisen mit einem ähnlichen breiigen Gemenge aus 6 Th. in Wasser gelöstem schwefelsauren Eisenoxydul und 2 Th. mit Wasser zerrührter gebrannter Magnesia vermischt.

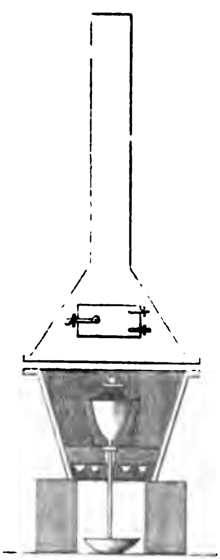
42. Zink.

Zn = 32,5.

§ 317. Das **Zink** (*Zincum*) ist im metallischen Zustande erst seit dem 15. Jahrhundert bekannt, obwohl dessen wichtigstes Erz, der **Galmei**, schon in frühesten Zeiten zur Verwandelung des Kupfers in Messing benutzt wurde, allerdings ohne dass man wusste, worauf hierbei die Wirksamkeit des Galmei's sich gründete. Das Zink kommt in der Natur niemals gediegen, sondern stets nur vererzt vor, und zwar entweder durch Sauerstoff oder durch Schwefel. Das wichtigste Sauerstoffzinkerz ist, wie schon erwähnt, der Galmei (*Lapis Calaminaris*), ein Gemenge aus kohlensaurem Zinkoxyd (Zinkspath, edler Galmei) und theils wasserhaltigem, theils wasserfreiem kieselsauren Zinkoxyd (Kieselzinkerz) mit mehr oder weniger erdigen, blei-, mangan- und eisenhaltigen Einmengungen, welche letzteren die mehrentheils gelbliche und röthliche Farbe des Galmei's bedingen. Das geschwefelte Zinkerz führt den Namen **Blende** oder **Zinkblende**. Behufs der Gewinnung metallischen Zinks werden der Galmei und die Blende zunächst einem Röstprocesse unterworfen, wodurch das erstere Erz entwässert und entkohlensäuert, das letztere unter Austreibung des Schwefels in der Form von schwefeliger Säure zu Zinkoxyd oxydirt wird. Die gerösteten Erze werden dann mit Kohle gemengt in grossen irdenen Muffeln (schlesisches Verfahren, aufsteigende Destillation), Tiegeln (englisches Verfahren, absteigende Destillation) oder horizontalen Cylindern (belgisches Verfahren, seitliche Destillation) erhitzt, wodurch das Oxyd reducirt wird und das Metall abdestillirt.

Vorkommen und Gewinnung des Zinks.

Fig. 132.



Das im Handel vorkommende Zink ist jedoch niemals vollkommen rein, sondern gewöhnlich durch Blei und Cadmium, nicht selten auch durch Arsen, welche gleichzeitig mit dem Zink verdampfen, und durch Eisen, von dem Umschmelzen in eisernen Kesseln herrührend, verunreinigt, wie man sich leicht bei der Behandlung desselben mit mässig verdünnter Salz- oder Schwefelsäure überzeugen kann, indem hierbei bei Vorhandensein von Arsen arsenhaltiges Wasserstoffgas sich entwickelt, bei Vorhandensein von Blei und Cadmium ein schwarzes schwammiges Pulver zurückbleibt, und bei Vorhandensein von Eisen eine Flüssigkeit

Das Zink des Handels ist nicht rein.

Reinigung des Zinks.

gewonnen wird, welche abfiltrirt und darauf mit Chlorwasser versetzt beim Zusatz von Salmiakgeist einen weissen Niederschlag liefert, der durch mehr Salmiakgeist unter Zurücklassung rostfarbener Flocken (Eisenoxydhydrat) gelöst wird. — Vollkommen chemisch reines Zink gewinnt man nur durch Erhitzen von reinem Zinkoxyd mit reiner Kohle in einem Tiegel, dessen Boden mit einem bis unter den dicht schliessenden Deckel reichenden irdenen Abzugsrohre versehen ist (Fig. 132). Durch die glühende Kohle wird das Zinkoxyd reducirt, die Zinkdämpfe entweichen durch das Rohr und verdichten sich in dem unterhalb des Rostes befindlichen, Wasser enthaltenden Gefässe zu festem Zink. Derartiges chemisch reines Zink bedarf man aber in pharmaceutischen Laboratorien kaum, da bei der Verwendung von Zink zu chemischen Präparaten die genannten Verunreinigungen sich anderweitig leicht beseitigen lassen. Nur bei gewissen forensisch-analytischen Operationen ist die Verwendung von arsen-, antimon- und phosphorfreiem Zink unerlässlich. Ein solches Zink ist aber das schlesische Zink; doch ist es allerdings immer nothwendig, durch eine vorgängige Prüfung die zweifellose Abwesenheit dieser störenden Verunreinigungen in dem zu solchem Zwecke zu verwendenden Zink festzustellen, entweder unmittelbar bei jedesmaliger Verwendung (vgl. § 387), oder ein für allemal mit Anwendung des S. 532 bereits zur Prüfung des Eisenpulvers vorgeschlagenen einfachen Apparats (Fig. 133). Das fragliche Zink wird in Form von Abschnitzeln oder Stücken in die Gasentwickelungsflasche gegeben, darauf durch die Trichterröhre die 10fache Menge mit dem fünffachen Gewichte Wasser verdünnte reine concentrirte Schwefelsäure allmälig eingegossen und das sich hierbei entwickelnde Gas zunächst durch die verdünnte ammoniakalische Cadmiumsalzlösung und darauf in eine verdünnte Höllensteinlösung einströmen gelassen — letztere darf keine Trübung oder Schwärzung erleiden.

Fig. 133.



Eigenschaften des Zinks.

Das metallische Zink ist bläulichgrauweiss, von strahlig-blätterigem Gefüge, einem spec. Gew. = 6,8—7,2, beim Erwärmen sich stärker als irgend ein anderes Metall ausdehnend, nämlich um $^1/_{321}$ zwischen 0° und 100° C.; bei gewöhnlicher Temperatur wenig biegsam, brüchig, bei 120 bis 150° dehnbar, walzbar und zu Draht ziehbar, bei 200° wieder so spröde, dass es in einem Mörser, welcher diese Temperatur besitzt, zu Pulver zerstossen werden kann; bei 400° wird es flüssig und verwandelt sich endlich in schwacher Weissglühhitze in Dämpfe, welche in Berührung mit der Luft Feuer fangen und mit blendender bläulichweisser Flamme zu Zinkoxyd (Zinkblumen, *Flores Zinci, Lana philosophica*) verbrennen. In feuchter Luft überzieht es sich mit einem weissen Häutchen von gewässertem kohlensauren Zinkoxyd, welches an das Metall fest haftet und es vor weiterer Oxydation schützt. Es zersetzt nicht reines Wasser, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Siedhitze, wohl aber in der Glühhitze, und bei gleichzeitiger Anwesenheit gewisser Säuren (z. B. Schwefelsäure) oder eines Alkali's, unter Auftreten von Wasserstoffgas. Durch die Anwesenheit gewisser fremder Metalle (Arsen, Antimon, Kupfer, Silber, Platin, Blei u. a.) wird in hohem Grade die Einwirkung der Säuren auf Zink beschleunigt, daher auch je reiner das Zink, desto langsamer die Auflösung. — Verdünnte Salpetersäure in der Kälte mit Zink in Berührung giebt unter gleichzeitiger Zersetzung von Salpetersäure und Wasser

salpetersaures Zinkoxyd, salpetersaures Ammoniumoxyd und Stickoxydulgas (vgl. S. 332); stärkere Salpetersäure giebt salpetersaures Ammoniumoxyd und Stickoxyd. — Wässerige schwefelige Säure giebt ohne Gasentwickelung schwefeligsaures und unterschwefeligsaures Zinkoxyd (vgl. S. 111). — Chlorwasserstoffsäure giebt Chlorzink und Wasserstoffgas. — Im Uebrigen scheidet Zink viel Metalle (z. B. Kupfer, Blei, Cadmium, Antimon, Zinn) aus ihren Auflösungen in Säuren metallisch aus, indem es an deren Stelle in die Lösung übergeht, daher auch solche Metalle ungelöst zurückbleiben, wenn Zink, welches davon enthält, mit einer zur Lösung des ganzen Zinks unzureichenden Menge Säure digerirt wird. Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel werden durch Zink nicht abgeschieden.

Zinksalze.

§ 318. In allen in irgend welcher Weise gewonnenen Lösungen von Zink in Sauerstoffsäuren oder Alkalien ist das Zink als Zinkoxyd, ZnO, enthalten. Dieses, die einzige basische Oxydationsstufe des Zinks, ist die Grundlage der Zinksauerstoffsalze *(Sales zincici)*, welchen Reagentien gegenüber die Zinkhaloidsalze (Chlorzink, Bromzink, Iodzink) ähnlich sich verhalten.

Verhalten der Zinksalze gegen Reagentien

Die Zinksalze sind bei farbloser Säure farblos, werden in der Hitze zersetzt, wenn die Säure flüchtig oder zersetzbar ist; sehr schwierig zersetzbar ist das schwefelsaure Salz, ohne Zersetzung verflüchtigbar ist das Chlorzink. Sie sind in Wasser löslich (das schwefel-, salpeter- und essigsaure Zinkoxyd, das Chlor-, Brom- und Iodzink) oder nicht (das kohlen-, phosphor-, wein- und kleesaure Zinkoxyd, das Cyanzink u. s. w.). Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Zinksalze reagirt sauer, schmeckt zusammenziehend, ekelerregend, wird durch Schwefelwasserstoff weiss getrübt und gefällt (hydratisches Schwefelzink), aber nur vollständig, wenn die Säure eine organische Säure, z. B. Milchsäure, Essigsäure, unvollständig dagegen, wenn es eine Mineralsäure ist, aber auch in diesem Falle desto reichlicher, je verdünnter die Lösung (Unterschied von den Alkalien, alkalischen Erden und eigentlichen Erden); bei vorgängigem Zusatze einer gewissen Menge überschüssiger Mineralsäure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) entsteht auch in verdünnten Lösungen durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag (Unterschied vom Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und den Platinmetallen). Die Zinksalzlösung wird ferner gefällt durch ätzendes und kohlensaures Ammoniak, und durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder klar (Unterschied von Thonerde), durch ätzendes Kali und Natron, und auch diese Niederschläge (Zinkoxydhydrat) werden von einem Ueberschusse des einen und des andern Fällungsmittels aufgenommen (Unterschied vom Eisen, Mangan, Uran, Kobalt und Nickel). Wird solche Lösung längere Zeit gekocht, so fällt das Zinkoxyd aus (wie beim Chromoxyd). Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen die alkalische Zinklösung unmittelbar weiss und vollständig (weiterer Unterschied von Thonerde). Dieses letztere Verhalten, d. h. das Weissgefälltwerden aus alkalischer Lösung, gleichviel, ob die Alkalität durch Ammoniak oder ein fixes Alkali bewirkt ist, durch Schwefelwasserstoff, ist überhaupt ganz besonders für Zink charakteristisch, da alle übrigen unter ähnlichen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (z. B. Mangan, Eisen, Cadmium, Kobalt, Nickel, welche unter Umständen auch in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten vorhanden sein können) anders als weiss gefällt werden. — Wird zu einer alkalischen Zinksalzlösung Blausäure in Uebermaass zugesetzt, so enthält die Flüssigkeit nun ein Cyan-Zinkalkalimetall (z. B. $KO,ZnO + 2HCy = 2HO + KCy,ZnCy$), worauf Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sogleich nicht mehr reagiren (weiterer Unterschied vom Cadmium), wohl aber Schwefelkalium (weiterer Unterschied vom Nickel). — Wird zur Lösung eines Zinksalzes Salmiak und dann Aetzammoniak in Uebermaas zugesetzt, so entsteht bei nachherigem Zusatze von wenig Phosphorsäure oder eines Phosphorsäuresalzes kein Niederschlag (weiterer Unterschied von einem Magnesia- und Manganoxydulsalze). — Gallustinctur lässt die Zinksalzlösung unverändert; gelbes Blutlaugensalz fällt dieselbe weiss. Der Niederschlag ist wesentlich Zink-Eisencyanür.

Blausäure fällt nur die Lösung der pflanzsauren Zinkoxydsalze (z. B. essigsaures Zinkoxyd), nicht aber die der mineralsauren. Der Niederschlag ist Cyanzink (vgl. § 327) und durch Säuren leicht zersetzbar, daher giftig, was mit dem Cyaneisenzink nicht der Fall ist.

Die in Wasser unlöslichen Zinksalze werden durch verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure leicht zersetzt und aufgenommen, ebenso durch kaustische Alkalien. Die erstere Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, die letztere Lösung durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium weiss gefällt und zwar vollständig. Der Niederschlag ist Schwefelzink und durch Mineralsäure wiederum leicht zersetzbar, wie es ebenfalls mit dem hydratischen Schwefelmangan und Schwefeleisen, nicht aber mit dem Schwefelnickel und Schwefelkobalt der Fall ist.

Alle Zinksalze, lösliche und unlösliche, sind ausserdem durch folgendes Verhalten auf trockenem Wege charakterisirt. Mit Soda gemengt und auf der Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, wird das Zink reducirt, das reducirte Metall aber nicht als solches wahrgenommen, sondern unmittelbar verdampft und von Neuem oxydirt, so dass die Kohle mit einem Anfluge von Zinkoxyd sich beschlägt, welcher, so lange er heiss ist, gelblich, nach dem Erkalten aber weiss erscheint. Richtet man auf diesen Beschlag die äussere Flamme, so bleibt er, wenn aber die innere oder reducirende Flamme auf denselben wirkt, so verschwindet er an den Stellen völlig, wo die reducirende Flamme damit in Berührung gekommen ist. Hat man die Stelle, wo der Beschlag sich absetzt, vorher mit etwas stark verdünnter salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet, so erscheint der Beschlag nach dem Erhitzen grün. — Die quantitative Bestimmung des Zinks geschieht stets in der Form von Zinkoxyd, $ZnO = 40,5$, dessen Gewicht durch 1,246 getheilt zum Quotienten die entsprechende Menge reinen Zinks giebt.

Quantitative Bestimmung des Zinks.

Nachstehende zinkhaltige Präparate werden in der Heilkunde benutzt.

1. Zinkoxyd.

$ZnO = 40,5.$

(Oxydum zincicum, Zincum oxydatum.)

§ 319. Das ehemals unter dem Namen Zinkblumen, *Flores Zinci*, als Arzneimittel angewandte Zinkoxyd wurde auf trockenem Wege gewonnen, daher auch das übliche Synonym *Zincum oxydatum via sicca paratum*. Dieses Zinkoxyd wird gegenwärtig behufs der Verwendung in der Industrie in sehr grossem Maassstabe dargestellt und kommt in ausgezeichneter Reinheit unter dem Namen Zinkweiss im Handel vor, wie man leicht durch eine nähere Prüfung ermitteln kann (vgl. unten). Die Pharmakopöen schreiben zur arzneilichen Anwendung mehrentheils das auf nassem Wege durch Fällung gewonnene Zinkoxyd vor, es dürfte jedoch, abgesehen davon, dass die Erfahrungen in pharmakodynamischer Beziehung zunächst mit dem auf trockenem Wege gewonnenen Präparate gemacht worden sind, wie schon aus dem in den älteren medicinischen Schriften vorzugsweise üblichen Namen *Flores Zinci* hervorgeht, keines der beiden Präparate bei gleicher Reinheit einen Vorzug vor dem andern haben, denn beide sind auch in schwachen Säuren gleich leicht löslich. Zur Bereitung des Zinkoxyds auf nassem Wege wird gewöhnlich die Anwendung von schwefelsaurem Zinkoxyd vorgeschrieben, doch kann auch Chlorzink, dessen Reindarstellung wohl noch leichter ist, gleich gut benutzt werden.

Zinkweiss.

Man erhitzt eine Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Natron in der 10fachen Wassermenge über freiem Feuer bis zum Sieden und trägt in die siedende Lösung in einem dünnen Strahle und unter Umrühren mit einem Porcellanspatel eine filtrirte Lösung von gleich viel krystallisirtem schwefelsauren Zink-

Zinkoxyd auf nassem Wege.

oxyd oder halb soviel Chlorzink in der 4fachen Menge Wasser ein, doch so, dass nach dem Eintragen aller Zinklösung die Flüssigkeit noch etwas alkalisch reagirt, gegenfalls müsste man nachträglich noch etwas Alkali zufügen. (Anstatt einer Auflösung des fertigen Zinksalzes kann auch eine unmittelbar durch Aufeinanderwirken einer abgewogenen Menge Schwefelsäure, nachträglich mit dem Sechsfachen Wasser verdünnt, oder Salzsäure, nachträglich mit dem halben Gewichte Wasser verdünnt, auf Zink in Ueberschuss gewonnene Zinklösung, nach geschehener Beseitigung des selten fehlenden Eisengehaltes, benutzt werden, wobei zu berücksichtigen, dass 50 englische Schwefelsäure sehr nahe 143 krystallisirtem schwefelsauren Zinkoxyd, und 146 offic. Salzsäure sehr nahe 68 Chlorzink entsprechen. Die Beseitigung des Eisengehalts wird am einfachsten auf die Weise erreicht, dass man die filtrirte Zinklösung zunächst mit Chlorwasser bis zum Vorwalten des Geruchs und darauf mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur dauernden Trübung versetzt und nach 24 Stunden abermals filtrirt.) Das Gefäss, worin man die Operation ausführt, kann, bei Anwendung geringer Mengen von Materialien, eine bestrickte Porcellanschaale, bei grösseren Mengen, ein frisch gescheuerter eiserner Kessel sein, bei dessen Benutzung man besonders darauf zu achten hat, dass das alkalische Salz stets in Ueberschuss vorhanden sei, und dass die Zinklösung immer in die Mitte der siedenden alkalischen Flüssigkeit einfliessen gelassen werde. Unter Entweichen von Kohlensäure, daher man auch ein geräumiges Gefäss anwenden und das Zugiessen der Zinklösung sehr allmälig, besonders gegen das Ende, geschehen muss, fällt eine Verbindung von Zinkoxydhydrat und kohlensaurem Zinkoxyd von wechselnder Zusammensetzung nieder, während schwefelsaures Natron oder Chlornatrium in die Flüssigkeit übergehen. Das kohlensaure Natron muss etwas vorwalten, damit kein basisches Zinksalz sich bilde. Die siedend heisse Fällung ist nothwendig, damit der Niederschlag möglichst dicht ausfalle, wodurch das nachherige Aussüssen bedeutend erleichtert wird. Sobald die Fällung vollendet ist, giesst man den Inhalt der Schaale oder des Kessels in einen irdenen Topf von passender Grösse aus. Man lässt absetzen, zieht die überstehende Flüssigkeit mittelst einer Heberöhre ab, giesst den Rückstand auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, bringt ihn, nachdem alle Flüssigkeit gut abgeflossen, in den Topf zurück, übergiesst von Neuem mit kalkfreien Wasser, rührt mit einem hölzernen Stabe wohl um, lässt absetzen u. s. w. Man wiederholt diese Operation noch mehrmals, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt, worauf man den Niederschlag entweder behutsam auspresst oder auf unglasirte gebrannte Thonplatten ausbreitet und, gegen Staub geschützt, in dem Trockenschrank vollends trocken werden lässt. Den trockenen Niederschlag zerreibt man zu feinem Pulver, dieses dann mit Wasser zu einem feinen Schlamme, welchen man von Neuem mit heissem destillirten Wasser aussüsst, bis das abfliessende Wasser Chlorbaryum oder Silberlösung gar nicht mehr trübt, und lässt abermals trocken werden. Mit dem also gewonnenen basisch-kohlensauren Zinkoxyd (*Zincum hydrico-carbonicum*) wird nun ein hessischer Schmelztiegel oder ein unglasirter irdener Topf von nicht allzugrossem Umfange gefüllt, letzterer mit einem passenden Deckel bedeckt, in einem Windofen auf einen hohen Ziegelstein gestellt und allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt. Von Zeit zu Zeit nimmt man aus der Mitte des Tiegels eine kleine Probe heraus, zerrührt diese in einem Probirkelche mit etwas Wasser und fügt dann verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zu — sobald keine Luftentwickelung mehr wahrgenommen wird, ist die Operation vollendet. Man schüttelt den Inhalt des Tiegels in eine bereitstehende erwärmte Porcellanschaale aus, füllt ihn von Neuem mit einer frischen Portion von dem ungeglühten Niederschlage und fährt so fort, bis Alles in kohlensäurefreies Zinkoxyd verwandelt ist, welches man in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Zinkoxyd auf nassem Wege.

Kohlensaures Zinkoxyd.

Das reine Zinkoxyd, gleichviel ob es auf trocknem oder auf nassem Wege bereitet worden, ist ein weisses, zartes, lockeres (das erstere ist gewöhnlich lockerer als das letztere), geschmack- und geruchloses Pulver, welches sich beim Erhitzen blass citronengelb färbt, nach dem Erkalten aber wieder weiss wird; zuweilen behält das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd nach dem Glühen einen Stich in's Gelbe, ohne darum verunreinigt zu sein. Es besteht in 100 Theilen aus 80,26 Zink und 19,74 Sauer-

Eigenschaften des reinen Zinkoxyds.

Stoff, ist feuerbeständig, nicht schmelzbar, in Wasser unlöslich, leicht löslich in kohlensäurefreien fixen Alkalien, in wässerigem ätzenden und kohlensauren Ammoniak, in Säuren, zieht in der Luft, obwohl langsam, Kohlensäure an.

Erkennung und Prüfung des Zinkoxyds.

Man erkennt das Zinkoxyd als solches an den eben beschriebenen Eigenthümlichkeiten und an dem Verhalten der mittelst concentrirten Essigs gewonnenen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser — es entsteht eine reichliche rein weisse Trübung. Die Reinheit geht daraus hervor, dass die Abkochung mit reinem Wasser nach dem Abfiltriren ein Filtrat liefert, welches beim Verdunsten auf Platinblech keinen Rückstand liefert, auch weder durch Chlorbaryum-, noch durch Höllensteinlösung gefällt wird. Mit einem Ueberschuss von concentrirtem Essig (1 : 6) in der Wärme digerirt, muss es vollständig gelöst werden, auch muss die nachträglich mit Wasser verdünnte Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas rein weiss und so vollständig ausgefällt werden, dass die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten ebenfalls keinen Rückstand zurücklässt (vgl. ausserdem: Die Prüfung chemischer Arzneimittel. 1866. S. 237).

Anderweitige als Arzneimittel angewandte zinkische Producte und deren Prüfung.

§ 320. Unter den antiquirten Namen *Tutia*, *Nihilum album* (weisses Nichts, richtiger: weisses Nicht, d. h. weisser Rauch, denn Nicht bedeutet in der hüttenmännischen Sprache soviel als Rauch), *Pompholix*, *Lapis Calaminaris* kommen im Droguenhandel Substanzen vor und werden hin und wieder noch als äussere Heilmittel angewandt, welche, wenn ächt, als wesentliches Material Zinkoxyd enthalten. Weil aber an deren Stelle nicht selten auch Stoffe abgegeben werden, welche mit den genannten Substanzen nichts anderes gemein haben, als höchstens das äussere Ansehen, so ist unter allen Umständen eine vorgängige qualitative Prüfung derselben auf Zinkgehalt unerlässlich. Solche Prüfung kann aber leicht, sowohl auf trockenem Wege mittelst des Löthrohres (a), als auch auf nassem Wege (b) ausgefürt werden.

a. Man mischt etwas von dem fraglichen Körper mit trockenem kohlensauren Natron und erhitzt die Probe auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme — bei Anwesenheit von Zink bedeckt sich die Kohle um die Probe herum mit einem Beschlage, welcher heiss gelb, nach dem Erkalten weiss erscheint (vgl. S. 558).

b. Man zerreibt etwas von dem fraglichen Körper sehr fein, übergiesst dann in einem Kölbchen mit einer Mischung aus Salmiakgeist, kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit und Wasser zu gleichen Theilen, digerirt eine Zeitlang in mässiger Wärme, filtrirt und versetzt dann das Filtrat mit Schwefelammonium — bei Anwesenheit von Zink entsteht ein weisser Niederschlag.

2. Schwefelsaures Zinkoxyd.

$ZnO\,SO^3\,7HO$ oder $ZnO\,SO^3HO + 6\,Aq. = 143{,}5$.

(Zinkvitriol. *Zincum sulfuricum s. oxydatum sulfuricum, Sulfas zincicus, Vitriolum album purum.*)

Zinkvitriol

§ 321. Man verdünnt in einer Porcellanschaale 5 Th. englische Schwefelsäure mit der 5—6fachen Menge Wasser, setzt dazu $3^1/_2$—4 Th. Zink in ganzen Stücken (am besten Abschnitzel von Zinkblech, welche leicht und billig aus den Werkstätten der Klempner erhalten werden können), und lässt das Ganze zunächst unter freiem Himmel und, wenn die erste heftige Einwirkung nachgelassen, in der Wärme so lange stehen, bis eine Gasentwickelung nicht mehr wahrgenommen wird. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt, das rückständige Zink mit etwas Wasser abgespült und mit diesem Wasser das Filter ausgesürst. Die Lösung enthält nun ausser Zink mehrentheils auch eine geringe Menge Eisenoxydul, von dem selten fehlenden Eisengehalt des Zinkes herrührend, in Auflösung. Die übrigen in dem angewandten metallischen Zink möglicher Weise enthalten gewesenen fremden Metalle (Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen) sind in Gestalt eines schwammigen schwarzen Rückstandes ungelöst geblieben (das Arsen, wenn es gegenwärtig war, ist

grösstentheils als Arsenwasserstoffgas entweicht). Die Lösung wird nun zunächst auf Eisengehalt geprüft (Zinkblech ist wohl zuweilen ganz frei davon), indem man etwas von dem Filtrate in einem Kelchglase mit aufgelöstem rothen Blutlaugensalz zusammenbringt: bei Abwesenheit von Eisenoxydul entsteht ein blassgelbrother, bei dessen Anwesenheit ein grünlicher Niederschlag. Um in letzterem Falle das Eisen zu beseitigen, muss es zunächst in Oxyd übergeführt werden, was am zweckmässigsten entweder mittelst chromsauren Kali's (a) oder mittelst Bleihyperoxyds (b) geschehen kann. **Darstellung von reinem schwefelsauren Zinkoxyd**

a. Man giesst die eisenoxydulhaltige Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds in eine bestrickte oder auch gewöhnliche Porcellanschaale, setzt diese auf freies Feuer oder auch in letzterem Falle in das Sandbad und erwärmt den Inhalt bis nahe zum Sieden. In die heisse Flüssigkeit tröpfelt man nun unter Umrühren aufgelöstes zweifach-chromsaures Kali behutsam zu. Die Flüssigkeit nimmt alsbald eine grünliche Farbe an, indem das Eisenoxydul auf Kosten der Chromsäure zu Oxyd, letztere aber zu Chromoxyd wird, welches eben die grüne Farbe bedingt. Man fährt mit dem Zutröpfeln der Lösung des chromsauren Kali's fort, bis die grünliche Farbe missfarbig zu werden beginnt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so setzt man etwas mit Wasser zu einer Milch zerrührtes Zinkoxyd zu, bis ein dauernder rostfarbener Niederschlag sich einstellt. Man filtrirt ab und prüft, ob Schwefelammonium nun einen rein weissen Niederschlag veranlasst. Ist dies der Fall, so ist alles Eisenoxyd und mit diesem auch das Chromoxyd niedergeschlagen und die Flüssigkeit wird abfiltrirt. Sollte aber der durch Schwefelammonium veranlasste Niederschlag noch nicht rein weiss erscheinen, so muss noch etwas Zinkoxyd zugefügt werden. Etwas zu viel von diesem letzteren ist ohne Nachtheil. Ein übermässiger Zusatz von chromsaurem Kali bewirkt aber, dass die filtrirte Flüssigkeit durch Chromsäuregehalt gelb gefärbt erscheint; bei einiger Aufmerksamkeit kann aber dieses leicht vermieden werden. Wäre aber doch ein solches Uebermaass von Chromsäure vorhanden, so bringt man das gelb gefärbte Filtrat in die Porcellanschaale zurück, erwärmt von Neuem, setzt unter Umrühren wässerige schwefelige Säure zu, bis die Flüssigkeit darnach riecht, und dann abermals etwas mit Wasser zu einer Milch zerrührtes Zinkoxyd, wodurch das aus der Chromsäure durch Wirkung der schwefeligen Säure entstandene Chromoxyd gefällt wird. Man filtrirt abermals, setzt zu dem Filtrate, welches wegen des Uebermaasses an Zinkoxyd schwach opalisirt, etwas Schwefelsäure zu, verdunstet, und lässt dann die concentrirte Flüssigkeit in der Kälte krystallisiren. Die Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abtropfen lassen und dann auf unglasirten Thonplatten oder Dachziegeln über weisses Löschpapier ausgebreitet und in mässig warmer Luft vollends getrocknet. **mittelst Chromsäure,**

b. Man zerrührt etwas braunes Bleihyperoxyd, welches bei der Behandlung von Mennige mit officineller Salpetersäure, behufs der Darstellung von salpetersaurem Bleioxyd, gewonnen wird, mit reinem Wasser an und setzt davon zu der heissen Lösung des eisenoxydulhaltigen schwefelsauren Zinkoxyds unter Umrühren bis eine abfiltrirte kleine Probe nicht mehr auf Eisengehalt reagirt. Ein Theil Hyperoxyd auf 200 Th. aufgelösten Salzes wird in den meisten Fällen vollkommen ausreichend sein. Der Vorgang hierbei lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: $2FeOSO^3 + PbO^2 = Fe^2O^3,SO^3 + PbOSO^3$. Beide Producte, das basische schwefelsaure Eisenoxyd und das schwefelsaure Bleioxyd, bleiben beim Abfiltriren der Flüssigkeit als unlöslich in dem Filter zurück. Das Filtrat wird wie im Vorhergehenden durch Verdunsten concentrirt und krystallisirt gelassen. **mittelst Bleihyperoxyds.**

§ 322. Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aeq. Wasser, wovon 1 Aeq. salinisches Wasser, ganz wie es mit der schwefelsauren Magnesia der Fall ist. Erfolgt die Krystallisation langsam durch freiwilliges Verdunsten der Auflösung bei gewöhnlicher Sommertemperatur, so bilden sich grosse Krystalle, welche gerade rhombische Säulen (2gliederig) sind; erfolgt aber die Krystallisation aus einer heiss concentrirten Lösung durch Abkühlen, so entstehen kleine nadelförmige Krystalle, welche im Aeussern ganz dem im Handel **Dessen Eigenschaften.**

vorkommenden Bittersalz gleichen, sofort aber durch die saure Reaction der Lösung auf Lackmuspapier und die erfolgende starke weisse Trübung derselben beim Vermischen mit viel Schwefelwasserstoffwasser davon unterschieden werden können. Die Krystalle enthalten in 100 Th. 28,24 Zinkoxyd, 27,87 Schwefelsäure und 43,89 Wasser, wovon $^6/_7$ schon unterhalb 100° entweichen; zur Austreibung des salinischen Wassers ist eine weit höhere Erhitzung (220°) nothwendig. In sehr starker Glühhitze wird auch die Schwefelsäure ausgetrieben und zwar in Form von schwefeliger Säure und Sauerstoff (worauf sich auch eine Gewinnung von Sauerstoffgas in grossem Maassstabe gründet). Vom krystallisirten Salze lösen 100 Th. Wasser bei + 10° 138 Th., bei + 20° 161½, bei + 100° 653½ Th. auf. Die bei + 15° C. gesättigte Lösung enthält 60 % Salz und hat ein spec. Gew. = 1,445; eine 50 % Salz enthaltende Lösung hat bei gleicher Temperatur ein spec. Gew. = 1,353; bei 25 % ist das spec. Gew. = 1,1574 (Gerlach). Starker Weingeist nimmt nur Spuren davon auf. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier, schmeckt widerlich, wird durch Schwefelwasserstoffwasser weiss getrübt und verhält sich überhaupt gegen Reagentien wie S. 108 und 560 von den Schwefelsäure- und Zinkoxydsalzen im Allgemeinen angegeben. — Mit schwefelsaurem Ammoniak (richtiger schwefelsaures Ammoniumoxyd) und schwefelsaurem Kali verbindet sich schwefelsaures Zinkoxyd zu Doppelsalzen, in welchen die genannten Salze das salinische Wasser vertreten, und welche daher in Krystallform und Zusammensetzungsweise mit den entsprechenden Doppelsalzen der Magnesia übereinstimmen.

Erkennung und Prüfung des schwefelsauren Zinkoxyds. Man erkennt das schwefelsaure Zinkoxyd als solches und bezüglich der Reinheit leicht an den oben beschriebenen Verhältnissen. Die Abwesenheit von Alkali und Magnesiasalzen ergiebt sich, wenn man etwa 15 Grane oder 1 Grmm. davon in der 10fachen Menge Wasser löst, zu dieser Lösung 20 Grane (oder 14 Decigrmm.) krystallisirtes essigsaures Bleioxyd, welche man ebenfalls in der 10fachen Menge Wasser gelöst hat, zufügt, dann abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas in Uebermaass ausfällt. Die vom Schwefelzink und Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit darf, nachdem sie mit etwas Salzsäure versetzt worden beim Verdunsten nichts zurücklassen.

Weisser Vitriol. § 323. Unter den Namen **weisser Vitriol, Gallitzenstein, Kupferrauch** wird schwefelsaures Zinkoxyd, behufs der Anwendung in der Technik und als äusseres Mittel in der Veterinärpraxis, in den Handel gebracht, welches mehrentheils durch Auslaugen der an der Luft bei nicht allzuhoher Temperatur gerösteten Zinkblende (natürliches Schwefelzink), Eindampfen der Flüssigkeit in bleiernen Pfannen, Krystallisirénlassen, Schmelzen der Krystalle in kupfernen Kesseln und Ausgiessen in Formen, worin die Masse erstarrt, gewonnen wird. Dieses rohe schwefelsaure Zinkoxyd ist mehrentheils durch Eisen, Kupfer, Mangan, Cadmium, Kalk und Magnesia mehr oder weniger verunreinigt, es giebt daher mit Wasser keine klare Lösung, auch wird diese nach dem Abfiltriren durch Gallustinctur mehr oder weniger gefärbt, durch Schwefelwasserstoffwasser nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure mehr oder weniger farbig, durch verdünnte Aetzkalilösung in Ueberschuss dauernd getrübt. Vor dem Löthrohre auf der Kohle verhält es sich dem reinen Salze ähnlich (d. h. es schmilzt zunächst in Krystallwasser, wird dann wieder fest, entwickelt schwefelige Säure, welche am Geruche erkennbar, wird unter starkem phosphorischen Leuchten blasscitrongelb und nach vorgängigem Befeuchten mit salpetersaurer Kobaltlösung grün. Bittersalz färbt sich unter ähnlichen Verhältnissen röthlich, Alaun blau). Auch auf nassem Wege ist der weisse Vitriol bezüglich seiner Hauptbestandtheile (Zinkoxyd und Schwefelsäure) leicht zu erkennen. Man löst zu diesem Behufe eine geringe Menge in etwas erwärmter verdünnter schwefelsäurefreier Kali- oder Natronlauge

filtrirt, theilt das Filtrat in zwei Theile, versetzt den einen mit Schwefelwasserstoff, den andern nach vorgängigem Ansäuren mit verdünnter reiner Salzsäure mit aufgelöstem Chlorbaryum. In beiden Fällen wird ein weisser Niederschlag entstehen; der erstere ist Schwefelzink, der letztere schwefelsaurer Baryt.

3. Essigsaures Zinkoxyd.

$ZnO\bar{A}c\,3HO = 118{,}5$.

(Zincum oxydatum aceticum. Acetas zincicus.)

§ 324. Vier Theile Zinkoxyd (es kann käufliches oder sogenanntes Zinkweiss sein, nachdem man sich von dessen hinreichender Reinheit überzeugt hat durch Uebergiessen eines Theils desselben mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch die weisse Farbe nicht die mindeste Aenderung erleiden darf, und durch Erwärmen eines andern Theils mit verdünnter Kalilauge, worin es ohne Rückstand sich lösen muss) werden in einer Porcellanschaale mit Wasser zu einer Milch angerührt, darauf mit 21 Th. concentrirtem Essig von 1,038 spec. Gew. bei 15° C. übergossen und in gelinder Wärme eine Zeitlang digerirt. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt, durch Verdunsten im Sandbade concentrirt, darauf durch langsames Abkühlen krystallisiren gelassen. Essigsaures Zinkoxyd.

Das essigsaure Zinkoxyd bildet farblose, perlmutterglänzende, feine, sechsseitige, blätterige oder schuppenförmige Krystalle, oder grosse, fett anzufühlende, schiefe, rhombische, zu Tafeln verkürzte Prismen (2- und 1gliederig), welche in 100 Th. 33,90 Zinkoxyd, 43,22 Essigsäure und 22,88 Wasser enthalten, in der Luft schon bei mittlerer Temperatur etwas Wasser und Essigsäure verlieren, daher deren schwacher Geruch nach Essigsäure, und sich dann nicht mehr vollständig in Wasser lösen. Stärker erhitzt schmelzen sie im Krystallwasser, werden wasserfrei und bei weiterer Erhitzung zersetzt unter Ausgabe von Aceton, Kohlensäure und anderen Zersetzungsproducten unter Zurücklassung von Zinkoxyd. Die Krystalle sind in 3 Th. kalten, $^1/_2$ Th. heissen Wassers, 30 Th. kalten, 2 Th. heissen höchstrectificirten Weingeistes löslich. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, wird durch Gallustinctur und Gerbsäurelösung unvollständig *(Zincum tannicum)*, durch Schwefelwasserstoff vollständig weiss gefällt, durch schwefelsaure Eisenoxydlösung nicht getrübt, aber geröthet.

Man erkennt das essigsaure Zinkoxyd als solches leicht an den eben beschriebenen Verhältnissen. Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in verdünnter Kali- oder Natronlauge und dem rein weissen Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium in dieser Lösung hervorbringen.

4. Baldriansaures Zinkoxyd.

$ZnO\bar{V}a = 133{,}5$.

(Zincum oxydatum valerianicum. Valerianas zincicus.)

§ 325. Man wägt in einer Porcellanmensur von angemessener Grösse 12 Th. dreifach-gewässerte Baldriansäure ab und fügt dazu allmälig und unter Umrühren mit einem Glasstab soviel von einer concentrirten Lösung von reinem kohlensauren Natron, als zur Neutralisation der Säure erforderlich (man wird etwa 14 bis $14^1/_2$ Th. krystallisirtes Salz bedürfen). Andererseits werden 12 Th. krystallisirtes essigsaures Zinkoxyd in der dreifachen Menge heissen Wassers gelöst und nun beide Lösungen rasch zusammengegossen und das Gemisch mit dem Glasstabe wohl umgerührt. Nach 12 Stunden wird die krystallinische breiige Masse auf ein weisses leinenes Seihetuch gebracht, abfliessen gelassen, nachträglich noch ein wenig kaltes destillirtes Wasser aufgegossen, nach dessen Abfluss der Rückstand Baldriansaures Zinkoxyd.

6. Zink und Cyan.

§ 327. Mit dem an und für sich falschen Namen **blausaures Zink** (*Zincum borussicum s. hydrocyanicum*) hat man sowohl das wahre Cyanzink (a), als auch das Zink-Eisencyanür oder Cyaneisenzink (b) bezeichnet, zwei sowohl bezüglich der Zusammensetzung als auch des pharmakodynamischen Verhaltens ganz verschiedene Körper.

Reines Cyanzink.

a) Das wahre Cyanzink oder Zinkcyanür (*Zincum cyanatum s. Zincum cyanatum sine ferro, Cyanetum zincicum*) = ZnCy = 58,5, wird folgendermaassen bereitet: Man löst 6 Th. essigsaures Zinkoxyd in 60 Th. Wasser auf, oder man löst 2 Th. Zinkoxyd in der erforderlichen Menge concentrirtesten Essigs (wovon man 10—11 Th. bedürfen wird), welchen man vorher mit gleichviel Wasser verdünnt hat, filtrirt und vermischt die Auflösung mit soviel Wasser, dass das Ganze 60 Th. betrage. In diese Flüssigkeit, welche man in ein mehr hohes als weites Gefäss gegossen, leitet man unter öfterem behutsamen Umrühren mit einem Glasstabe und mit der Vorsicht, nichts von dem unabsorbirt austretenden giftigen Gase einzuathmen, das mittelst 8 Th. krystallisirten gelben Blutlaugensalzes und 5 Th. conc. Schwefelsäure, welche zuvor mit der doppelten Menge Wasser verdünnt worden, entwickelte Cyanwasserstoffgas ein. Das essigsaure Zinkoxyd wird zersetzt, es wird Wasser gebildet, Essigsäure abgeschieden und Cyanzink in Gestalt eines weissen Pulvers niedergeschlagen, nämlich:

$$ZnO\overline{A}c \text{ in Wasser} + HCy = HO + \overline{A}c \text{ in Wasser} + ZnCy.$$

Mineralsaure Zinksalze können die Stelle des essigsauren Zinkoxyds nicht vertreten, da dieselben durch Cyanwasserstoff nicht zersetzt werden; doch könnte auch anstatt der 6 Th. reinen essigsauren Zinkoxyds eine Auflösung von 7 Th. schwefelsaurem Zinkoxyd und 8 Th. essigsaurem Natron in 60 Th. Wasser, welche man in Folge vor sich gegangener Wechselzersetzung essigsaures Zinkoxyd enthält, benutzt werden. Das Auswaschen ist aber dann schwieriger. Der Niederschlag wird auf ein weisses leinenes Seihetuch gebracht, mit reinem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, darauf auf unglasirten Thonplatten ausgetrocknet, in einem Porcellanmörser zerrieben und in das zur Aufnahme bestimmte Gefäss gefüllt. Es wird etwas weniger als die Hälfte vom angewandten essigsauren Zinksalz oder etwas mehr als $1^1/_4$ mal soviel als Zinkoxyd aufgelöst wurde, betragen.

Erkennung und Prüfung.

Es ist ein blendend weisses Pulver, geruchlos oder von sehr schwachem Geruch nach Blausäure, fast geschmacklos, in Wasser und Weingeist unlöslich, wird durch schwache organische Säuren nicht verändert, durch Mineralsäuren unter Entwickelung von Blausäure und Bildung eines Zinksalzes zersetzt, z. B. ZnCy + HCl in Wasser = HCy + ZnCl in Wasser. Von ätzenden Alkalien wird es leicht aufgenommen; die Lösung enthält Zinkoxyd in Alkali gelöst und ein Cyanzink-Alkalimetall, welches ebenfalls in die Lösung übergeht, nämlich:

$$2ZnCy + 2KO \text{ in Wasser} = KOZnO \text{ in Wasser} + KCy, ZnCy \text{ in Wasser}.$$

Es wirkt sehr giftig, darf daher niemals dispensirt werden, wenn nicht ausdrücklich dem Namen die nähere Angabe *sine ferro* beigefügt ist.

Zinkeisencyanür.

b) Cyan-Eisenzink oder Zink-Eisencyanür (*Zincum Ferro-cyanatum, Cyanetum ferroso-zincicum, Zincum cyanatum c. ferro*) = 2ZnCy, FeCy 3HO, entsteht, wenn in eine Lösung von $8^1/_2$ Th. krystallisirtem schwefelsauren Zinkoxyd in der 10fachen Wassermenge eine in gleichen Verhältnissen bereitete Lösung von 6 Th. krystallisirtem gelben Blutlaugensalz unter Umrühren mit einem Holz- oder Glasstabe langsam eingegossen wird; der Vorgang ist

$$2KCy, FeCy\,3HO \text{ in Wasser} + 2ZnOSO^3\,7HO =$$
$$2KOSO^3 \text{ in Wasser} + 2ZnCy, FeCy\,3HO + Aq.$$

Der Niederschlag wird auf ein leinenes Seihetuch gebracht, nach dem Abflusse der Flüssigkeit in dem Fällungsgefässe von Neuem mit destillirtem Wasser ange-

rührt, auf das Seihetuch zurückgegeben und noch einige Male in gleicher Weise operirt, bis das Aussüsswasser bei der Prüfung mit Chlorbaryum nur noch eine unbedeutende Reaction zeigt. Man presst aus, zerbröckelt den Presskuchen mit den Fingern, lässt dann im Trockenschranke austrocknen und zerreibt endlich in einem Porcellanmörser zu Pulver.

Eigenschaften. Es ist ein trocknes weisses Pulver, in Wasser, Weingeist unlöslich, wird durch verdünnte Mineralsäuren nicht zersetzt, wirkt nicht giftig. — Hat man, in umgekehrter Weise verfahrend, die Lösung des Zinksalzes in die Lösung des Blutlaugensalzes gegossen, so entsteht zunächst eine zweifache Doppelverbindung aus Zinkeisencyanür und Kaliumeisencyanür = $3(2ZnCy, FeCy) + 2KCy, FeCy + 12HO$ (**Mosander**), wovon stets mehr oder weniger auch dem ersteren Niederschlage beigemengt ist, daher auch das Präparat, wenn etwas davon auf einem Eisenblech oder im offenen Porcellantiegel verbrannt wird, eine alkalisch reagirende Asche zurücklässt. — Das Zinkeisencyanür soll immer dispensirt werden, wenn in ärztlichen Präscriptionen die Namen *Zincum cyanatum, borussicum, zooticum, hydrocyanicum* oder *hydrocyanatum* ohne den ausdrücklichen Beisatz *sine ferro* gebraucht werden.

Unterscheidung des reinen und des eisenhaltigen Präparates. Man erkennt die beiden eben beschriebenen Präparate als solche und unterscheidet sie von einander wesentlich an dem sehr verschiedenen Verhalten beim Erhitzen auf einem Eisenblech, und gegen erwärmte verdünnte Salzsäure. Das reine Cyanzink hinterlässt beim Erhitzen in einem flachen Porcellanschälchen an der Luft reines Zinkoxyd, welches mit Salzsäure behandelt eine farblose Lösung giebt, die nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser durch Gallustinctur nicht verändert wird. Unmittelbar mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wird das reine Cyanzink unter Auftreten des Geruchs nach Blausäure rasch aufgenommen zu einer Flüssigkeit, welche nach Austreibung der Blausäure beim Zusatze von aufgelöstem kohlensauren Ammoniumoxyd zunächst weiss getrübt, durch mehr von dem Reagens aber wieder klar wird, bei nunmehrigem Zusatze von Schwefelammonium aber eine dauernde weisse Fällung erleidet. — Das Cyaneisenzink hinterlässt beim Erhitzen an der Luft eine gelbliche Asche, welche mit Salzsäure erwärmt zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit aufgenommen wird, die nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser beim Zusatze von Gallustinctur eine bläulich-violette Färbung erleidet, und woraus kohlensaures Ammoniumoxyd Eisenoxyd ausfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelammonium ebenfalls weiss getrübt. Unmittelbar mit verdünnter Salzsäure behandelt, wird das Zinkeisencyanür kaum angegriffen.

43. Indium.

In = 36 (Cl. Winkler).

Indium. § 328. Dieses Metall wurde zuerst 1863 von F. **Reich** und Th. **Richter** wahrgenommen, als sie rohes Chlorzink, durch Behandlung eines zinkblendehaltigen Erzes mit Salzsäure, Eintrocknen der Lösung und Destilliren des Rückstandes gewonnen, einer spectral-analytischen Untersuchung (vgl. S. 472) behufs der Prüfung auf Thallium unterwarfen. Das Spectrum zeigte aber keine Thalliumlinie, dagegen eine indigoblaue, bis dahin unbekannte, daher die Benennung. Das in den Freiberger Hütten fabricirte Zink enthält neben geringen Mengen der gewöhnlichen Einmengungen 0,0448 % Indium, welches bei der Behandlung dieses Zinks mit einer zur Auflösung des ganzen Zinks nicht ganz zureichenden Menge Salzsäure beim Blei zurückbleibt. Dieser Rückstand wird zur Gewinnung zunächst von Indiumoxyd und demnächst von Indiummetall benutzt (vgl. Cl. **Winkler** in Erdm. Journ. f. prakt. Ch., Bd. 94, und **Schröter** ebend., Bd. 96 S. 447).

Das reine Metall hat die Farbe des Platins, ist aber noch weicher als Blei, besitzt im gewalzten Zustande ein spec. Gew. = 7,362, schmilzt noch unterhalb 200° C., verdampft erst in hoher Temperatur. Es zersetzt weder kaltes noch siedendes Wasser, wohl aber säurehaltiges, obwohl viel langsamer als Zink. Das kräftigste Oxydations- und Lösungsmittel ist Salpetersäure. Die Lösung enthält salpetersaures Indiumoxyd = InO; Alkalien schlagen daraus weisses Indiumoxyd-

hydrat nieder, welches durch keinen Ueberschuss des Alkali's gelöst wird. Durch Erhitzen verliert es das Wasser, wird rothbraun und beim Erkalten strohgelb (wasserfreies Oxyd). Im Wasserstoffgasstrome erhitzt, wird dieses Oxyd zu Metall reducirt. Gegen Schwefelwasserstoff verhalten sich Lösungen von Indiumoxydsalzen ähnlich den Lösungen von Zinkoxydsalzen. Das aus essigsaurer Lösung ausgefällte Schwefelindium erscheint als schleimiger gelber Niederschlag, welcher zu rothbraunen spröden Stücken zusammentrocknet. Der schleimige Niederschlag wird von Schwefelammoniumlösung in der Kälte nicht aufgenommen, wohl aber beim Erwärmen, und scheidet sich beim Erkalten mit weisser Farbe wieder ab.

44. Kobalt.

Co = 30.

Vorkommen und Eigenschaften des Kobalts.

§ 329. Kobalthaltige Erze und Hüttenproducte sind schon in sehr frühen Zeiten zum Blaufärben des Glases benutzt worden, ohne dass man von der Ursache der färbenden Wirksamkeit Kenntniss hatte. Als solche wurde erst 1733 von Bergrath **Brandt** in Stockholm der Gehalt der betreffenden Erze an einem eigenthümlichen Metall erkannt, welchem man bald allgemein den aus der Bergmanns-Sprache hergenommenen Namen **Kobalt**, *Cobaltum*, beilegte, obwohl auch jetzt noch häufig unter diesem Namen das gediegene Arsen (Scherbenkobalt) verstanden wird. Im Mineralreiche kommt das Kobalt hauptsächlich in Verbindung mit Arsen (Speiskobalt) und mit Arsen und Schwefel (Glanzkobalt) vor, doch im Ganzen nicht besonders häufig. Das Kobalt dieser Erze wird durch verschiedene chemische Operationen in Kobaltoxyd verwandelt und letzteres kann schliesslich durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt werden. Es erscheint, auf solchem Wege gewonnen, als ein graues Pulver, welches unter einer Glasdecke zu einem Korn geschmolzen werden kann. Es besitzt in solchem Zustande die Farbe des Eisens, ist etwas dehnbar, hat ein spec. Gew. = 8,5—8,7, schmilzt etwas schwerer als Eisen, wird wie dieses, aber in geringerem Grade, vom Magnet anzezogen und selbst bleibend magnetisch. Es zersetzt das Wasser erst in hoher Temperatur und bei Gegenwart von Säuren. Die Auflösung enthält im letzteren Falle **Kobaltoxydul**, CoO; ausserdem existiren noch ein **Kobaltoxyd**, Co^2O^3, **Kobalthyperoxyd**, CoO^2 und verschiedene Doppelverbindungen dieser Oxyde untereinander.

Verhalten der Kobaltsalze gegen Reagentien

Das Kobaltoxydul bildet die Grundlage der **Kobaltsauerstoffsalze**. Diese sind im wasserfreien oder wasserarmen Zustande gewöhnlich blau, im gewässerten oder in verdünnter Lösung blassroth. Die wässerige Lösung der mineralsauren Kobaltoxydulsalze und ebenso des Kobaltchlorürs wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, die neutrale wässerige Lösung des essigsauren Salzes wird nur unvollständig gefällt, gar nicht bei vorwaltender Essigsäure, vollständig aber, wenn man die Essigsäure in dem Maasse, als sie frei wird, neutralisirt. Schwefelammonium fällt die Lösung der Kobaltsalze vollständig. Der schwarze Niederschlag (CoS) wird von Essigsäure und offic. Chlorwasserstoffsäure weder zersetzt, noch aufgenommen (Unterschied von Schwefelzink, Schwefelmangan und Schwefeleisen, welche von offic. Chlorwasserstoffsäure rasch zersetzt und in Chlorüre übergeführt werden). — Gallustinctur fällt Kobaltsalzlösung nicht; gelbes Blutlaugensalz bewirkt einen graulich-grünen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. — Versetzt man etwas von einer Kobaltlösung zunächst mit Kaliflüssigkeit in Ueberschuss und darauf mit wässeriger Blausäure, so wird der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst, indem lösliches Kalium-Kobaltcyanür (KCy, CoCy) entsteht, dessen Lösung nun durch Schwefelammonium keine Fällung erleidet, woraus aber Salzsäure unter Zersetzung des ersten Gliedes der Verbindung Kobaltcyanür fällt. Wird aber das, überschüssige Blausäure enthaltende, Gemisch vorher gekocht, bis der Geruch nach Blausäure nicht mehr wahrnehmbar, so ist nun das Kalium-Kobaltcyanür unter Entweichen von Wasserstoff in Kalium-Kobaltcyanid übergegangen, nämlich:

$$2(KCy, CoCy) + KCy + HCy = H + (3KCy, Co^2Cy^3),$$

in dessen Lösung Salzsäure nun keine Fällung veranlasst (Unterschied von Nicke

welches keine derartige, durch Salzsäure unzersetzbare Verbindung eingeht und daher nach wie vor durch Salzsäure als Nickelcyanür gefällt wird). Die Ueberführung des Kobaltcyanürs in Cyanid kann bequemer als durch Kochen auch durch einen Zusatz von Bromwasser oder aufgelöstem Chlornatron bewirkt werden. — Wird in eine sehr stark verdünnte freie Salzsäure enthaltende Lösung von Kobaltchlorür Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet, so ist hierdurch Kobaltchlorid (Co^2Cl^3) entstanden, das durch Digestion der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt in Kobaltoxyd übergeführt und als solches gefällt wird (weiterer Unterschied vom Nickel). Aehnliches findet statt, wenn eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul zunächst mit zu einer Milch zerrührtem Zinkoxyd vermischt, darauf von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zugesetzt wird. Kobaltoxyd und Manganhyperoxyd werden abgeschieden und die Flüssigkeit wird kobaltfrei, während gleichzeitig in der Lösung vorhandenes Nickeloxydul keine Veränderung erfährt und gelöst bleibt. Die Quantität des zur Ausfällung verwandten übermangansauren Kali's steht in genauem Verhältnisse zu der Menge des Kobalt-Oxyduls, nämlich:

$$6CoONO^5 + 5ZnO + KOMn^2O^7 = 3Co^2O^3 + 2MnO^2 + KONO^5 + 5ZnONO^5,$$

so dass sich hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Kobalt bei Anwesenheit von Nickel gründet. — Wird eine Lösung eines Kobaltoxydusalzes mit einer reichlichen Menge von einer conc. Lösung von salpeterigsaurem Kali, darauf mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, und das Ganze dann durch 12—24 Stunden an einem mässig warmen Orte stehen gelassen, so scheidet sich unter Entwickelung von Stickoxydgas alles Kobalt als salpeterigsaures Kobaltoxyd-Kali ($Co^2O^3 3KO 5NO^3$) aus in Gestalt eines röthlich-gelben krystallinischen Niederschlages, während etwa gleichzeitig vorhandenes Nickel gelöst bleibt. — Die Lösung der Kobaltoxydulsalze wird nach vorgängigem Zusatze von Salmiaklösung oder eines andern Ammoniumsalzes durch Kalilösung nicht gefällt, besonders wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird (weiterer Unterschied von den Nickelsalzen).

Ganz wesentlich charakteristisch für alle Kobaltverbindungen ist ausserdem noch deren Verhalten gegen Glasflüsse, welche, damit geschmolzen, dadurch blau gefärbt werden. Bringt man daher zu einer auf dem Oehre des Platindrahtes aufgeschmolzenen Boraxperle etwas von einer auf Kobalt zu prüfenden Substanz und schmilzt die Perle in der Löthrohrflamme um, gleichviel in der äussern oder in der innern, so erscheint die Perle nach dem Erkalten schön blau gefärbt, wenn die geprüfte Substanz eine Kobaltverbindung war. Hierauf beruht die Anwendung mehrerer kobalthaltiger Producte (Zaffer) in der Porcellanmalerei und Glasfärberei und zur Fabrikation blauer Farben (Smalte).

Zur Bereitung der als Reagens auf trockenem Wege benutzten salpetersauren Kobaltoxydullösung und ebenso der als sogenannte sympathetische Dinte benutzten Kobaltchlorürlösung kann am zweckmässigsten das im Handel unter dem Namen sächsisches Kobaltoxyd vorkommende Kobaltoxydulhydrat angewandt werden. Es ist ein blassrothes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft, in Kobaltoxyduloxyd übergehend, schwarz wird, in Säuren leicht löslich ist zu einer blassrothen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff weder in der Kälte noch beim Erwärmen gefällt wird (Unterschied vom arsenig- und arsensauren Kobaltoxydul). Wird zu einer solchen blassrosenrothen Kobaltlösung allmälig von einer grünen Nickellösung zugefügt, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Färbung fast vollständig verschwunden ist und die Mischung somit fast farblos erscheint. Sächsisches Kobaltoxyd.

45. Nickel.

Ni = 29.

§ 330. In dem Kupfernickel (das am häufigsten vorkommende Nickelerz = Ni^2As, dessen zuerst von Hiaerne, Leibarzt des Königs von Schweden, 1694 Erwähnung geschieht), einem dem Kupfer täuschend ähnlichen Mineral von damals unbekannter Zusammensetzung, entdeckte der schwedische Mineralog Cronstedt 1751 ein eigenthümliches, zuvor noch unbekannt gewesenes Metall, dem er den Nickel.

... er Gewinnung des Metalls muss das
... verbunden ist, und ebenso aus ander
... (z. B. sogenannte Kobaltspeise, v
...product gewonnen wird, im Wesentl
... ausserdem noch geringe Mengen von an
... zunächst als Nickeloxyd abgeschieden wer
... Metall durch Kohle oder Wasserstoff reduci
... Form eines grauschwarzen Pulvers erhalter
... sich zusammenschmelzen lässt. Es besitzt in
... weisse Farbe, starken metallischen Glanz, gr
... ist ziemlich geschmeidig, lässt sich walz
... sehr strengflüssig, kann wie Eisen magnetisch w
... angenommenen Magnetismus dauernd bei. Es zersetzt r
... Temperatur, leichter bei Anwesenheit einer Säure; a
... Salpetersäure oxydirt und als Oxydul (NiO) gelöst, w
... Sauerstoffsalze bildet; ausserdem ist noch ein Ni
... bekannt. Den Nickeloxydulsalzen entsprechen bezüglich
... die Nickelhaloidsalze (Chlor-, Brom- und Iodnick

... Salze im Allgemeinen sind im wasserfreien Zustande g
... und im aufgelösten Zustande sind sie grün. Die mi
... Salzsäure, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verän
... enthaltene essigsaure Lösung dadurch vollständig gefäl
... die letztere durch Schwefelammonium. Der schwarz
... Schwefelnickel = NiS, wird von conc. Essig und offic. Salzsäure
... somit dem entsprechenden Kobaltniederschlage ähnlich,
... Eisen-, Zink- und Manganniederschlage. In einem Ueberso
... ammonium ist das Schwefelnickel nicht ganz unlöslich, daher
... abfiltrirte Flüssigkeit immer etwas dunkelgefärbt er
... und ebenso Blutlaugensalzlösung verhalten sich wie gege
... - Wird zu etwas von einer Nickelsalzlösung zunächst viel
... Blausäure und darauf allmälig Kaliflüssigkeit zugesetzt, so er
... gelblichgrüner Niederschlag von Nickelcyanur, welcher bei we
... Kali zu Kalium-Nickelcyanur gelöst wird, in dessen Lösung
... vor als nach dem Kochen, vor und nach dem Zusatze von Ch
... bald oder nach einiger Zeit abermals einen Niederschlag v
... welchem bei gleichzeitigem Vorhandensein von Kobalt auch Nick
... $3NiCy, Co^2Cy^3$ beigemengt ist) veranlasst, welches von über
... Salzsäure nicht gelöst wird (Unterschied von Kobalt vgl. S. 568)
... des Kalium-Nickelcyanürs fällt Schwefelkaliumlösung kein Schw
... (Unterschied von Zink). — Wird durch eine, überschüssige Salz
... verdünnte Nickelchlorürlösung Chlorgas bis zur Sättigung einge
... haltige Mischung sodann kalt mit kohlensaurem Baryt in Ueber
... so findet keine Fällung von Nickeloxyd statt (weiterer Unterschie
... vgl. S. 569), wohl aber bei Anwendung von Aetzbaryt. — Chara
... ausserdem noch für die Nickelsalze deren Verhalten gegen Ammoniak
... Ammoniak nämlich in Ueberschuss zur Lösung eines Nickelsalzes
... diese blau mit einem Stich in's Violette; ein Niederschlag ents
... aber Kalilösung zugefügt, so entsteht ein apfelgrüner Niedersc
... Nickeloxydulhydrat, und die darüberstehende Flüssigkeit ist farblos; bei g
... Anwesenheit von Kobalt erscheint dieselbe mehr oder weniger rosenroth
... Löthrohr können die Nickelsalze daran erkannt werden, dass sie d
... in der äusseren Flamme eine röthliche Farbe ertheilen, welche be
... allmälig schwächer wird, endlich fast verschwindet. In der inner
... wird das Oxyd reducirt, so dass das Glas nun durch fein zertheiltes m
... Nickel grau erscheint.

Das Nickel ertheilt dem gelben Messing eine fast silberweisse Farbe
... Zähigkeit und Härte und die Eigenschaft, in Berührung mit schwach ox
... weniger leicht oxydirt und aufgelöst zu werden. Eine solche
... aus Messing (Kupfer und Zink) und Nickel ist das sogenannte Neusil
... welches gegenwärtig behufs der Verwendung zur Fabrika
... Geräthen der verschiedensten Art in sehr grossem Maassst

beim Rösten entstandene oxydirte Eisen mit der Kieselsäure und ein kupferreicheres Schwefelkupfer (Rohstein, Kupferstein) erh Dieses wird wieder geröstet, die oxydirte Masse nun mit Kohl selhaltigen Zuschlägen geschmolzen und hierdurch ein mit wenig eisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer (das Schwarzk wonnen. Letzteres wird endlich einer Reinigung (das Garmache durch längeres Schmelzen vor dem Gebläse unterworfen und beim Nachlassen des Gebläses erstarrende Kupfer in Scheiben (Garkupfer, Rosettenkupfer). Aber auch dieses Garkupfer ist misch rein, sondern enthält stets noch geringe Einmengungen fr talle (Blei, Silber, Nickel, Eisen, Arsen) und ausserdem noch Koh fel und Kupferoxydul. Sehr reines Kupfer ist das russische Kupfer, und wird zu Blech ausgewalzt in solchen Fällen, wo d dung vollkommen arsenfreien Kupfers unerlässlich ist (vgl. § 389 Ganz chemisch-reines Kupfer erhält man nur durch Erhitzen v basisch-kohlensauren Kupferoxyd im Kohlentiegel bis zum Schm

Eigenschaften. Das reine Kupfer besitzt eine eigenthümlich rothe Farbe, st tallglanz, grosse Geschmeidigkeit, etwas grössere Härte als S spec. Gew. = 8,9, und in hohem Grade die Fähigkeit, die W Elektricität zu leiten; es schmilzt schwerer als Silber, leichter siedet in heftiger Weissglühhitze und verbrennt mit hellgrünem Oxyd. In trockner Luft erleidet das Kupfer bei gewöhnlicher tur keine Veränderung, in feuchter Luft oxydirt es sich oberfläc es entsteht allmälig ein grüner Rost, welcher eine Verbindung vo oxyd mit Wasser, Kohlensäure und Ammoniak ist. Aehnliche zige Ueberzüge erzeugen sich auf metallischem Kupfer besonde wenn es gleichzeitig mit der Luft und irgend einer salzigen, a sauren, fetten und überhaupt säurungsfähigen Substanz in Berü befindet. Man nennt sie im gewöhnlichen Leben im Allgemein fälschlich, Grünspahn. Das Kupfer zersetzt weder kaltes, no noch auch säurehaltiges Wasser, wohl aber Salpetersäure unter Reduction zu Sticktoffoxyd und erhitzte conc. Schwefelsäure weiser Reduction zu schwefeliger Säure, in beiden Fällen un eines Kupferoxydsalzes. Es geht überhaupt mit Sauerstoff t telbar, theils mittelbar, drei bestimmte Verbindungen ein, n pferoxydul, Cu^2O, Kupferoxyd, CuO, und Kupferh CuO^2. — Trocknes Chlorwasserstoffgas über bis zu mässiger hitztes Kupfer, in Draht- oder Blechform, geleitet, verwand pferchlorür (Cu^2Cl), das in den abwärts gebogenen Theil des fliesst und zu einer farblosen durchsichtigen Masse (ehemals genannt) erstarrt. Das Kupferchlorür wird von conc. Salzs farblosen oder braunen (bei Anwesenheit von Chlorid) Flüs aus welcher beim Verdünnen mit Wasser weisses pulverför chlorür niederfällt.

§ 332. Das Kupferoxydul und das Kupferoxyd sind Basen oxydulsalze, *Sales cuprosi*, haben aber wenig Beständigkeit u durch Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Metall in Oxyd wässerige Lösung der Kupferoxydulsalze und ebenso die Lösung oxydul entsprechenden Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure die Eigenschaft, Kohlenoxydgas in grosser Menge zu absorbiren wieder abzugeben. — Das Kupferoxyd bildet die Grundlage

Kupfersalze.

ersauerstoffsalze, *Sales cuprici*, welche im krystallwasserleeren Zustande ns weiss, im gewässerten blau oder grün gefärbt erscheinen. Sie sind in r theils löslich (schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures), theils nicht (z. lensaures, phosphorsaures, arsenig- und arsensaures), wirken giftig (Eiweiss, besonders aber hydratisches Schwefeleisen sind Mittel dagegen). Die Löler in Wasser löslichen Kupfersalze ist blau oder auch grün gefärbt, schmeckt nangenehm metallisch, röthet Lackmuspapier. Die in Wasser unlöslichen werden durch freie Säuren, durch säurefreies und kohlensaures Ammoniumgelöst, die letzteren Lösungen sind dunkelblau gefärbt. — Eisen, Zink, Cad-

Verhalten gegen Reagentien

Blei, Zinn, Wismuth schlagen aus der durch Wasser oder Säure bewirkten roxydsalzlösung metallisches Kupfer nieder. Besonders charakteristisch ist ie Fällung mittelst eines blanken Eisenstabes, worauf das Kupfer aus kuitigen sauren (salpetersäurefreien) Flüssigkeiten in Gestalt eines metallischnden kupferrothen Ueberzugs sich niederschlägt. Blankes Zink überzieht ch in ammoniakalischen Kupferlösungen mit einer kupferrothen Haut. — Galtur ändert die Kupfersalzlösung nicht; gelbes Blutlaugensalz bringt darin ei sehr grosser Verdünnung eine röthliche Färbung oder einen dunkelpurpuriederschlag (2CuCy, FeCy) hervor. — Schwefelwasserstoff verursacht soin der sauren (Unterschied besonders vom Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, , als auch in der alkalischen Kupferoxyd- und Kupferchloridlösung (Unterbesonders vom Arsen, Antimon, Zinn) einen braunschwarzen Niederschlag n sehr verdünnten Lösungen eine bräunliche Färbung. Der Niederschlag, efelkupfer, ist in Schwefelkalium unlöslich, in Schwefelammonium in geringer löslich, leicht löslich aber in Cyankalium oder in Aetzkaliflüssigkeit bei erigem Zusatz von Blausäure, wodurch Cyankalium und demnächst Schweium und Cyan-Kupfer-Kalium (nämlich CuS + 2KCy = KS + KCy, CuCy) hen (Unterschied von Cadmium, Blei, Wismuth, Quecksilber); ferner ist Schwefer leicht zersetzbar und dann löslich durch erwärmte, mässig verdünnte ersäure (weiterer Unterschied vom Schwefelquecksilber). Von Schwefelsäure, e mit der fünffachen Menge verdünnt ist, wird das Schwefelkupfer nicht zerdaher auch nicht gelöst (weiterer Unterschied von Schwefelcadmium). — zu einer blauen ammoniakalischen Kupferlösung Blausäure bis zum Vernden aller blauen Farbe zugefügt, so ist in der Flüssigkeit nun Ammoniumrcyanür enthalten, worauf Schwefelwasserstoff und Schwefelkalium nicht reagiren (weiterer Unterschied von Cadmium und Zink). Aetzkalilösung in Kupferoxyd- und Kupferchloridlösung einen blassblauen Niederschlag roxydhydrat, Bremerblau) hervor, welcher beim Erwärmen des Gemisches rz wird, sich in Kupferoxyd umwandelnd. Hat man zu der Kupferlösung em Zusatze des Alkali's etwas Zucker, besonders Krümelzucker und Milch-, oder auch arsenige Säure in entsprechender Menge zugefügt, so entsteht usatze des Alkali's kein Niederschlag, sondern die Mischung nimmt eine blaue Farbe an, aber allmälig, schneller beim Erwärmen, fällt rothes Kurdul nieder. Auch Weinsäure verhindert die Fällung, aber selbst in der wird in letzterem Falle kein Kupferoxydul abgeschieden (vgl. S. 183). — iak, zur Lösung eines Kupferoxydsalzes oder von Kupferchlorid allmälig t, veranlasst zunächst einen grünen Niederschlag von basischem Salze chweiger Grün), welches bei weiterem Zusatze von Ammoniak mit blauer gelöst wird. Die Lösung erleidet durch Aetzkali augenblicklich keine Fälnterschied von der blauen ammoniakalischen Nickeloxydullösung), beim Erwird aber schwarzes Kupferoxyd abgeschieden. Wird die ammoniakalische lösung mit einer Auflösung von schwefeligsaurem Natron vermischt und erso wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt und die Flüssigkeit in Folge farblos. Versetzt man jetzt die Mischung mit etwas Chlorwasserstoffsäure erschuss und erhitzt von Neuem, um alle schwefelige Säure auszutreiben, hält die Flüssigkeit nun eine Auflösung von Kupferchlorür-Chlornatrium NaCl), in welcher der Kupfergehalt mittelst einer titrirten Lösung von angansaurem Kali quantitativ bestimmt werden kann (A. Terreil). Die Kupferchlorürlösung wird durch Rhodankalium und Iodkalium weiss gefällt. rstere Niederschlag ist Kupferrhodanür, Cu^2Rh, der letztere Kupferiodür, und beide Niederschläge können zur quantitativen Bestimmung des Kupfers t werden. — Wird zu einer mit Salzsäure angesäuerten erwärmten Kupferösung allmälig von einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron zu-

gefügt und mit dem Erhitzen fortgefahren, so fällt alles Kupfer als Sch nieder und die überstehende Flüssigkeit ist nun schwefelsäurehaltig. – Auflösung eines Kupferoxydsalzes oder von Kupferchlorid eine Auflösu kalium zugefügt, so findet zwischen beiden eine Wechselzersetzung st steht ein Kaliumsalz, welches gelöst bleibt, und gleichzeitig fallen Kupf freies Iod nieder, dessen Menge derjenigen gleich ist, welche in dem enthalten ist, folglich 2 Aeq. Kupfer entspricht. Giebt man nachträ schwefeligsaures Natron hinzu, so verschwindet das Iod und das (Cu^2I) bleibt mit seiner reinen weissen Farbe zurück. Es gründet ebenfalls eine volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung d

---

Technische Verwendung des Kupfers. Das metallische Kupfer wird vielfach zur Fabrikation von Münze lei Geräthschaften benutzt; in Verbindung mit Zink liefert es das I Zink und Nickel das Neusilber, mit Zinn die Bronze. Das Oxyd wird i malerei angewandt, bildet, wie schon erwähnt, die Grundlage der g Kupfersalze, wovon mehrere in der Technik vielfach benutzt werden, s felsaure Kupferoxyd oder blauer Vitriol, das essigsaure Kupferoxyd gentliche Grünspahn; endlich ist es auch der wesentliche Bestandtheil grünen Mineralfarben. Es kann in allen diesen Verbindungen leicht halten der mittelst Wasser oder Salzsäure gewonnenen verdünnten L einen blanken Eisenstab, Schwefelwasserstoff, Aetzammoniak und gel gensalz erkannt werden.*)

Erkennung vor dem Löthrohre. Auch vor dem Löthrohre lässt sich das Kupferoxyd und dessen V auf mehrfache Weise erkennen. Zu einer Phosphorsalzperle zugesetz umgeschmolzen, färben sie dieselbe im Oxydationsfeuer schön grün grüne Perle mit etwas Kochsalz umgeschmolzen, so erscheint die äus schön azurblau gefärbt. Mit Borax auf Platindraht geschmolzen, geb äusseren Flamme eine grüne Perle, welche beim Erkalten blau wird, nern Flamme wird die Boraxperle braunroth und undurchsichtig. Be geringen Kupfergehalt wird die Erzeugung der braunrothen Farbe, Reduction des Oxyds zu Oxydul, durch einen kleinen Zusatz von Zinn dert, man darf aber in diesem Falle nicht zu lange blasen. Mit S und auf der Kohle der innern Flamme ausgesetzt, wird das Kupfero und es ist möglich, selbst die kleinsten Spuren eines Kupfersalzes auf zu entdecken durch die dem Kupfer eigenthümliche Farbe, wenn d Kohle, wo die Schmelzung vorgenommen, abgeschabt, darauf in ei Mörser zu feinem Pulver zerrieben und die Kohle mit Wasser abgesch — Die quantitative Bestimmung des Kupfers geschieht in der Form oxyd, $CuO = 39{,}72$, wovon jedwede Menge durch 1,252 dividirt die e Menge metallischen Kupfers giebt.

Pharmaceutisch wichtige Kupferverbindungen sind folgend

1. Kupferoxyd.

$CuO = 39{,}72.$

(Cuprum oxydatum. Oxydum cupricum.)

Kupferoxyd. § 333. Das **Kupferoxyd** ist ein sehr wichtiges Hilfsmi organische Elementaranalyse und auch in neuester Zeit als Ar Anwendung gekommen. Zu ersterem Zwecke wird es am zweck auf trockenem Wege, zu letzterem auf nassem Wege bereitet.

*) Viele kupferhaltige grüne Malerfarben enthalten ausserdem auch ar als Bestandtheil (z. B. Schwedischgrün, Schweinfurtergrün, Wienergrün u. v. a.) von einer solchen Kupferfarbe mit Wasser angerührt, darauf etwas Aetzkalilö und das Gemisch erwärmt, so scheidet sich rothes Kupferoxydul aus, und die al sigkeit enthält nun Arsensäure, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn m filtrirt, darauf Schwefelwasserstoffgas einleitet, wenn nöthig nochmals abfiltrirt Salzsäure ansäuert — es wird gelbes Schwefelarsen abgeschieden.

. Man übergiesst in einen Digerirkolben 1 Theil Abschnitzel von reinem r mit 8 Th. officineller reiner Salpetersäure, welche vorher mit dem halben hte Wasser verdünnt worden, und stellt den Kolben unter freiem Himmel nter einem gut ziehenden Schornsteine auf warmen Sand. Die Oxydation ıflösung geht sehr rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches n der Luft orange färbt, vor sich, nämlich: Kupferoxyd auf trockenem Wege,

$$3Cu + 4(NO^5 + Aq.) = 3CuONO^5 + Aq. + NO^2;$$

zuletzt die Einwirkung nachlässt, erwärmt man etwas stärker, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Man giesst das Filtrat in eine umstrickte Porcellan-e, lässt über freiem Feuer verdunsten, wobei man zuletzt stetig umrührt ie Erwärmung so lange fortsetzt, bis die Masse trocken geworden und das lich normale Salz sich unter Entweichen von Salpetersäure in basisches erwandelt hat. Man schüttet dieses in einen hessischen Tiegel und erhitzt zwischen glühenden Kohlen allmälig bis zum schwachen Rothglühen, welches ıletzt so lange unterhält, als noch saure Dämpfe entweichen. Nach dem en findet sich in dem Tiegel das Kupferoxyd in Gestalt eines feinen schwe-hwarzen Pulvers. — Man erhält Kupferoxyd von ziemlich gleicher Be-enheit, aber auf weniger lästigem Wege, wenn man nach der Angabe von gel und C. Reischauer folgendermassen verfährt: man theilt die filtrirte le salpetersaure Kupferoxydlösung in zwei gleiche Theile, setzt zu dem Theile so lange Aetzammoniakflüssigkeit zu, bis der anfangs entstehende rschlag wieder gelöst ist, giesst dann in eine umstrickte Porcellanschaale, lie zweite Hälfte zu, erhitzt nun unter stetem Umrühren mit einem Porcellan- bis zum Sieden und unterhält das Sieden eine Zeitlang. Man lässt das chiedene schwarze Pulver absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, einige Male mit destillirtem Wasser aus, trocknet und glüht. — Die abge-ne und abfiltrirte Flüssigkeit, welche durch etwas gelöstes Kupferoxyd bläu-efärbt erscheint, kann nach vorgängiger Behandlung mit Schwefelwasser-s auf salpetersaures Ammoniak benutzt werden.

. Man erhitzt in einer umstrickten Porcellanschaale oder einem blanken rnen Kessel über freiem Feuer 50 Th. reines Wasser bis zum Sieden, fügt geschmolzenes Aetznatron oder die entsprechende Menge Aetznatronflüssig-iuzu und darauf unter stetem Umrühren und ohne das Sieden zu unter-en eine Auflösung von 8 Th. krystallisirtem schwefelsauren Kupferoxyd in fachen Wassermenge in einem dünnen Strahle. Nachdem alle Kupferlösung ragen, prüft man ob die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, und fügt, wenn nicht der Fall sein sollte, nachträglich noch so viel von der alkalischen zu, als erforderlich ist, um solche Reaction zu veranlassen. Man lässt den rzen Niederschlag sich absetzen, giesst die überstehende, schwefelsaures n enthaltende Flüssigkeit klar ab, giesst die Schaale oder den Kessel von mit reinem Wasser voll, lässt wieder absetzen, giesst ab und sammelt den Niederschlag in einem Filter, worin man ihn vollends aussüsst und trocknet, doch kann alles Wasser nur durch bis fast zum Glühen gestei-Erhitzen ausgetrieben werden. Es ist auch nach dem Glühen weit lockerer, nöser, daher auch hygroskopischer als das auf trockenem Wege gewonnene s diesem Grunde zur Anwendung bei der organischen Elementaranalyse r geeignet. auf nassem Wege.

as wasserleere Kupferoxyd enthält in 100 Th. 79,87 Kupfer und Sauerstoff, schmilzt in sehr hoher Temperatur und wird dabei theil-zu Oxydul reducirt. Durch Wasserstoffgas wird es weit unter der lühhitze zu Metall reducirt; sobald beim Hinüberleiten von Wasser-s über erhitztes Kupferoxyd (vgl. S. 49) die Reduction eingeleitet edarf es zur Vollendung keiner weiteren Erwärmung von aussen. Kupferoxyd mit organischen Substanzen gemengt geglüht, so ver-t sein Sauerstoff den Wasserstoff desselben in Wasser und den stoff in Kohlensäure (vgl. S. 166). Diese Eigenschaft, verbunden r Unschmelzbarkeit des Kupferoxyds und auch des Kupfers bei der che Verbrennung erforderlichen Temperatur, ist es eben, welche Kupferoxyd für die organische Elementaranalyse sehr wichtig.

das Kupferoxyd zur Verbrennung organischer Substanzen in v
nen Gefässen, behufs der Elementaranalyse derselben, so
schätzenswerth macht.

Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Kupferoxyd als solches am äusseren Ansehen, d
ten auf trockenem Wege beim Erhitzen einer sehr kleinen Probe mit
Platindraht vor dem Löthrohre (es färbt die Boraxperle in der äusse
grün; in der inneren Flamme wird die Perle farblos, nimmt aber im A
des Gestehens eine zinnoberrothe Farbe an und wird undurchsichti
nassem Wege an dem Verhalten gegen Reagentien (besonders Ammonia
und aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz) nach vorgängiger Auflösung i
säure und demnächst Verdünnung mit Wasser. — Die Reinheit bedingt
Erhitzen einer Probe in einem trockenen Reagircylinder über der Wei
keine farbige oder sauer reagirende Dämpfe entwickelt werden, und e
es durch erwärmte Chlorwasserstoffsäure vollständig gelöst und die L
geschehener Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas
ausgefällt werde, so dass die vom Schwefelkupfer rasch abfiltrirte
durch kohlensaures Natron keinerlei Fällung erleidet und auch beim
keinen Rückstand hinterlässt. — Das auf nassem Wege gewonnene
auch in der Wärme in einer Lösung von Chlorammonium leicht und
löslich. Vorhandenes Eisenoxyd bleibt ungelöst zurück.

Liquor antimiasmaticus. Werden 25 Grane schwarzes Kupferoxyd in der 10fachen Meng
Chlorwasserstoffsäure gelöst, zu der Lösung 1 Unze Salmiak und so
hinzugefügt, dass das Ganze 5 Unzen betrage, so erhält man den
Liquor Cupri ammoniato-muriatici s. antimiasmaticus Koechlinii s. Besseri,
Drachme $^1/_2$ Gr. metallisches Kupfer enthält. Dieser Liquor giebt, mit 80
verdünnt, die *Aqua antimiasmatica simplex* (*Cuprum chloratum ammoni
dilutum Ph. Austr.*) und mit einem Zusatze von $3^1/_2$ Granen Queck
(Aetzsublimat) die *Aqua antimiasmatica composita* (*Cuprum chloratum a
Hydrargyro solutum dilutum Ph. Austr.*)

2. Schwefelsaures Kupferoxyd.

$CuOSO^3 5HO$ oder $CuOSO^3HO + 4HO = 124{,}72$.

(*Cuprum sulfuricum s. oxydatum sulfuricum, Sulfas cupric*

Schwefelsaures Kupferoxyd. § 334. Man verdünnt in einer Porcellanschaale 16 Th. englisc
säure mit der 5fachen Menge Wasser, fügt dazu 24 Th. officinelle
von 25 % Säuregehalt (spec. Gew. = 1,18) und darauf 10 Th. Kupfe
Kupferabschnitzel, setzt die Schaale auf warmen Sand und lässt da
bis zur Trockne verdunsten. Man nimmt die trockene Salzmasse
Wasser auf, filtrirt, süsst das übrig gebliebene Kupfer mit etwas he
und mit diesem das Filter aus. Die klare Flüssigkeit wird abermals
haut verdunstet und durch langsames Abkühlen krystallisiren gelass

Bei diesem Processe wird das Metall auf Kosten der Salpeters
welche letztere dadurch zu Stickoxyd reducirt wird, und das entst
wird von der Schwefelsäure aufgenommen, nämlich:

$3Cu + (NO^5 + Aq.) + 3HOSO^3$ in Wasser $- NO^2 + 3CuOSO^3$

Es ist dieses Verfahren zweckmässiger als das Erhitzen von
mit mässig concentrirter Schwefelsäure, wobei die Hälfte der Sch
schwefeliger Säure reducirt wird, eine sehr starke und anhaltende E
wendig ist und, wenn die Operation behufs der Abführung des Sc
gases in einer Retorte vorgenommen wird, letztere mehrentheils zu
— Durch das Austrocknen der rohen Mischung wird alle etwa über
petersäure entfernt und der Eisengehalt des Kupfers als unlöslic
abgeschieden.

Das im Handel unter dem Namen **cyprischer oder blauer Vitriol** (*Vi-um de Cypro s. coeruleum*), **blauer Gallitzenstein** vorkommende schwefel-e Kupferoxyd ist nicht selten sehr rein und kann in solchem Falle unbedenk- zu arzneilichen Zwecken benutzt werden. Zuweilen ist aber dasselbe mit n und Zink verunreinigt und erfordert daher jedenfalls eine vorgängige Prü-, welche darin besteht, dass man 1 Loth davon in der vierfachen Menge rwasser löst, die Lösung aufkocht, um das überschüssige Chlor auszutreiben, nn in zwei Theile theilt, die eine Hälfte mit Salmiakgeist in Ueberschuss etzt, die andere Hälfte mässigheiss mit einem Ueberschuss von Kalilauge erschlägt. Die ammoniakalische Flüssigkeit darf beim Filtriren keinen rost-enen Niederschlag (Eisenoxydhydrat) auf dem Filter zurücklassen. Die kali-ge Flüssigkeit muss nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser ein Filtrat rn, worin Schwefelammonium keine weisse Trübung (Schwefelzink) veranlasst. Bestehen die Verunreinigungen des käuflichen schwefelsauren Kupferoxyds chliesslich in geringen Spuren von Eisen, so unterliegt die Reinigung keiner rierigkeit. Man lässt eine beliebige Menge davon an einem warmen Orte zu er zerfallen, befeuchtet dieses dann mit etwas reiner officineller Salpetersäure erhitzt es hierauf in einem irdenen Tiegel oder unglasirtem Topfe über freiem r eine kurze Weile bis nahe zum Glühen. Man lässt erkalten, nimmt mit der achen Menge heissen Wassers auf, filtrirt, wobei das Eisen als Eisenoxyd in Filter zurückbleibt, und verdampft zur Krystallisation. Schwefelsaures Zink- kann jedoch auf diese Weise nicht entfernt werden, weil es durch Hitze so schwierig zersetzbar ist, als schwefelsaures Kupferoxyd, und bei vorhan-m grossen Uebermaasse des letzteren dessen Zusammensetzung und Krystall-annimmt, gleichwie es umgekehrt mit dem schwefelsauren Kupferoxyd geschieht. Der gemeine Kupfervitriol ist nicht immer rein.

Das schwefelsaure Kupferoxyd bildet lasurblaue rhomboidale Krystalle iederig), welche in 100 Th. 31,85 Kupferoxyd, 32,07 Schwefelsäure 36,08 Wasser enthalten, wovon $\frac{4}{5}$ Krystallwasser, welches schon rhalb 100° entweicht, und $\frac{1}{5}$ salinisches Wasser ist, das erst bei 200° ausgetrieben wird oder auch durch gewisse Schwefelsäuresalze, . schwefelsaures Kali, substituirt werden kann. Durch starke und ltende Glühhitze wird auch das wasserleere Salz zerlegt in Schwefel-e, welche dabei in Sauerstoffgas und Schwefeligsäuregas zerfällt, und feroxyd, welches allein zurückbleibt. Die blauen Krystalle sind in 3 Wasser von 15° C. löslich, das spec. Gewicht dieser Lösung ist = 5; bei einem spec. Gewicht = 1,144 enthält die Lösung 20 % Salz. siedendem Wasser bedarf es nur die Hälfte seines Gewichtes zur ng. In Weingeist ist es unlöslich. Die wässerige Lösung ist lasur-gefärbt, schmeckt widerlich herb, röthet Lackmuspapier, fällt Ei-s. Werden gleiche Aequivalente Kupfervitriol und schwefelsaures Kali Vasser gelöst und diese Lösung durch Verdunsten in mässiger Wärme tallisiren gelassen, so haben die Krystalle die Zusammensetzung: $SO^3, KO\,SO^3\,4HO$. Wird aber die gemischte Lösung gekocht, so wird urch Bildung und Abscheidung eines basischen Salzes, $= 4CuO, SO^3\,4HO$, e und die Flüssigkeit reagirt nun stark sauer. Beim Erkalten wird wieder klar. Dieselbe basische Verbindung entsteht auch, wenn eine sung von Kupfervitriol heiss durch eine Auflösung von kohlensaurem gefällt wird, in Folge nachträglicher Einwirkung des entstandenen efelsauren Kali's auf das zunächst gefällte kohlensaure Salz. Der in r verdünnter Lösung von Kupfervitriol durch kohlensaures Natron ugte Niederschlag ist $2CuO, HO\,CO^2$ und entspricht somit dem natür-vorkommenden Malachit. — Salzsäure löst den Kupfervitriol unter utender Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit auf, us bei starker Abkühlung Kupferchlorid auskrystallisirt, während Schwefelsäure in der Mutterlauge zurückbleibt. Eigenschaften des reinen schwefelsauren Kupferoxyds.

Man erkennt das schwefelsaure Kupferoxyd als solches leicht a Ansehen, und rücksichtlich der Reinheit an der vollständigen Auflö Salmiakgeist, und ganz besonders daran, dass die wässerige Lösung ständiger Ausfällung des Kupfers durch einen Strom von Schwefelwa und Abfiltriren von ausgeschiedenem Schwefelkupfer durch Uebers kohlensaurem Natron keinerlei weitere Fällung erfährt.

Cuprum ammoniacale.

§ 335. Aetzammoniakflüssigkeit, in eine Auflösung von schwefelsaur oxyd getröpfelt, veranlasst unter Bildung von schwefelsaurem Amn zunächst die Fällung eines grünen basischen Salzes = $4CuO, SO^3 3H$($4CuOSO^3$ + Aq. + $3NH^4OHO$ = $3NH^4OSO^3$ + $4CuO, SO^3 3HO$), weiterem Zusatze von Ammoniak unter abermaliger Erzeugung von schw Ammoniumoxyd zunächst in $4CuOHO$ und dann in $4CuONH^3$ übergel mit dem in der Flüssigkeit vorhandenen schwefelsauren Ammoni $4(NH^4OSO^3, CuONH^3)$ sich vereinigt. Hat man das feinzerriebene scl Kupferoxyd unmittelbar in Salmiakgeist (auf 1 Th. Kupfersalz 3 Th. Salmiakgeist) gelöst, und vermischt die Lösung mit ihrem doppelte höchst rectificirten Weingeistes, so wird dadurch die entstandene, in geist von 60 % unlösliche Verbindung vollständig in Gestalt eines blaue nischen Pulvers niedergeschlagen. Man giesst das Ganze in einen Trichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlosse abfliessen, bringt dann das krystallinische Pulver zwischen vielfach zu legtes Fliesspapier und presst zwischen zwei Dachziegeln durch Auf Gewichts. Man vertauscht nach einiger Zeit das feuchte Papier mit lässt das erstere trocken werden, wechselt von Neuem u. s. f., bis da nische Pulver hinreichend trocken erscheint, um in das Aufbewahrung bracht zu werden.

Wenn man Winterszeit das feinzerriebene schwefelsaure Kupferoxy erwärmten dreifachen Salmiakgeist (spec. Gew. = 0,8976 bei + 14° C die warme Lösung an einem kalten Orte erkalten lässt, so schiesst die Ve grösseren Krystallen (geschobene 4seitige Säulen) an, welche zwischen sehr leicht sich trocknen lassen und auch der Zersetzung durch Entw Ammoniak weniger als das feine Krystallmehl unterworfen sind. Die kann dann durch Weingeist in der obigen Weise ausgefällt werden. Di Krystalle und das Krystallmehl haben dieselbe Zusammensetzung, e 100 Th. $32\frac{1}{2}$ Th. Kupferoxyd und müssen in gut verschlossenen Ge bewahrt werden, gegenfalls sie Ammoniak verlieren, grün werden und nicht mehr vollständig im Wasser lösen, was aber sogleich durch etwas Salmiakgeist verbessert werden kann. Auch beim Verdünnen mit vielem Wasser tritt eine Trübung ein, durch Ausscheidung v schwefelsaurem Kupferoxyd ($4CuO, SO^3 3HO$).

Dessen verschiedene Benennungen.

Das vorstehende Präparat wird zuweilen als Arzneimittel ange führte als solches ehemals den hinreichend bezeichnenden Namen *Cupru cale* und ist auch unter diesem Namen in den pharmakodynamischen Sc gemein bekannt. Die Preuss. Pharmakopöe nennt es *Ammoniacum cupric* was nicht zu rechtfertigen ist, da nicht *Ammoniacum*, sondern *Cuprum* liche arzneilich-wirksame Bestandtheil ist; die österreichische Pharmak es *Cuprum sulfuricum ammoniatum*, was der rationellen Formel $CuOS$ HO oder $CuOSO^3HO 2NH^3$ entsprechen würde. Der ration. Formel AmOS entsprechend würde es *Cuprum oxydatum ammoniacale c. Ammonio sulfurico* zu nennen sein, welche Benennung jedoch für die Praxis unbrauchbar eine andere ebenso berechtigte rationelle Formel ist $N^{H^3}_{Cu}OSO^3, NH^4O$ durch das Verhalten des Präparats an der Luft innerhalb einer 150° steigenden Temperatur unterstützt, indem hierbei in der That der Gew für 122,7 des Präparats 26 (17 Ammoniak und 9 Wasser) beträgt (Ka

Das oben erwähnte basische Salz: $4CuO, SO^3 3HO$ wird von dichter krystalli ger Beschaffenheit erhalten, wenn man, nach R. Böttger's Angabe, zu einer si und in ununterbrochenem Sieden erhaltenen Lösung von Kupfervitriol allmälig zufügt, bis die grüne Farbe des Niederschlages anfängt, in das Schwachbläulic

an lässt absetzen, giesst ab und süsst durch wiederholtes Aufgiessen von reinem ınd Abgiessen gut aus. Wird der noch feuchte wohl ausgesüsste Niederschlag mit ht allzuverdünnten Lösung von Aetznatron oder Aetzkali bei mittlerer Temperatur so geht es in blaues Kupferoxydhydrat von grosser Beständigkeit über, dessen Auf- Salmiakgeist das Schweitzer'sche Lösungsmittel für Cellulose darstellt. (vgl. S. 195).

3. Essigsaures Kupferoxyd.

336. Das essigsaure Kupferoxyd wird in eigenen Fabriken und kommt als neutrales und basisches Salz in den Handel. Das ıle essigsaure Kupferoxyd, *Cuprum aceticum, Acetas cupricus*)ĀcHO = 99,7, auch edler, krystallisirter, destillirter pahn, *Aerugo crystallisata, Flores Viridis Aeris* genannt, bildet ge- h dunkelgrüne, undurchsichtige, rhombische Säulen (2- und 1 glie- welche an der Luft theilweise verwittern und spahngrün werden, h in 14 Th. kaltem und 5 Th. heissem Wasser vollständig auf. auch in Weingeist etwas löslich, nicht in Aether. Es enthält in . 40 Kupferoxyd, 51 Essigsäure und 9 Wasser, den obigen stöchio- hen Verhältnissen entsprechend. Wird aber eine bei + 60° be- Lösung dieses Salzes in destillirtem Essig stark abgekühlt, so kry- en gerade rhombische Säulen von der Farbe des Kupfervitriols elche 5 Aeq. (33,11 %) Wasser enthalten, und bei 30—35° un- chtig grün und feucht werden, indem sie sich in das gewöhnliche nwandeln. Mit essigsaurem Kalk verbindet sich das neutrale essig- Kupferoxyd zu einem Doppelsalze (CaO CuO 2Āc + 8HO), welches ls die Farbe des Kupfervitriols zeigt. Ein anderes Doppelsalz, zuweilen im gemeinen Grünspahne sich vorfindet, hat die Zusam- ung CaO 2CuO 2Āc 4HO. Wird eine verdünnte Lösung des neu- essigsauren Kupferoxyds längere Zeit der Siedehitze ausgesetzt, so t sich unter Freiwerden von Essigsäure ein dreibasisches Salz aus. chzeitig Zucker in der Lösung vorhanden, so wird Kupferoxydul nes krystallinisches Pulver abgeschieden, und in der Lösung bleibt enthümliches Kupfersalz zurück. — Bis 140° C. erhitzt, verliert igsaure Kupferoxyd alles Wasser; zwischen 240 und 260° entweicht urehydrat (daher dessen älterer Name *Spiritus Aeruginis*); bei 270° nen weissliche Dämpfe, welche sich in Gestalt weisser wolliger condensiren und essigsaures Kupferoxydul (Cu^2OĀc) sind; gleich- entweichen Kohlensäuregas und brennbare Gase. Der Rückstand mehrentheils aus metallischem Kupfer. Neutrales essigsaures Kupferoxyd.

as basische essigsaure Kupferoxyd, gewöhnlich Grünspahn, *Viride Aeris*, genannt, kommt vor in lockeren, harten, schwer- hlichen, mehr oder weniger krystallinischen, glänzenden Salzmassen n grüner oder bläulich-grüner Farbe, die aus Kupferoxyd, Essig- ınd Wasser in abweichenden Verhältnissen bestehen. Der bläuliche ahn enthält im Durchschnitt 43 % Kupferoxyd und 28 % Essig- und verhält sich als eine dreifache Verbindung aus neutralem essig- Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat und Wasser (CuO Āc, CuO HO, 5HO); üne Grünspahn ist reicher an Essigsäure und ärmer an Wasser und sich als ein Gemenge von zweidrittel-essigsaurem Kupferoxyd , 2Āc 6HO) mit wenig drittelessigsaurem Salze (3CuO, Āc 3HO). Basisches essigsaures Kupferoxyd.

Grünspahn.

Ausserdem sind in dem einen und dem andern Produkte noch m mechanische Einmengungen enthalten. Der gemeine Grünspahn unvollständig in Wasser löslich, fast vollständig in verdünnter und einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Vom Honig haupt von zuckerhaltigen Substanzen wird der Grünspahn, bes der Wärme, leicht zu Kupferoxydul reducirt, wovon ein Theil si schlägt, ein anderer gelöst bleibt. Eiweiss und Milch werden spahn coagulirt, und das Kupferoxyd aus letzterem als unlöslich dung abgeschieden, worauf sich die Anwendung dieser beiden Substanzen als Gegengifte des Grünspahns und der Kupfersalze meinen gründet. Hydratisches Schwefeleisen, welches das K Schwefelkupfer niederschlägt, ist indess weit vorzuziehen.

Man erkennt den Grünspahn sehr leicht am äusseren Ansehen Verhalten beim Erhitzen auf Kohle mittelst des Löthrohres — er wi entwickelt entzündliche Dämpfe und hinterlässt Kupfer. Mit concentr säure in einem Probircylinder übergossen und erwärmt, giebt er essigsa aus. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich beim neutralen Salze hinre dem äusseren Ansehen, und beim gemeinen Grünspahn aus der fast vo Auflöslichkeit in destillirtem Essig und in einer Auflösung von kohlens moniak. Je mehr Rückstand, desto unreiner.

Arsenikalische Kupferfarben.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd geht mit normalem arsenigsaur oxyd eine Verbindung, $CuO\bar{A}c + 3CuO\,AsO^3$, ein, welche, ungeachtet ihrer gr keit, wegen ihrer prachtvollen grünen Farbe sehr häufig als Malerfarbe ang zu diesem Zwecke im grossen Maassstabe dargestellt wird und im Handel Schweinfurter Grün führt. Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man mahlenen Grünspahn in einem kupfernen Kessel in so viel warmem Wasser nöthig ist, einen dünnen Brei zu bilden. Man löst ferner in einem zweiten kupf 8—9 Th. gepulverte arsenige Säure in 100 Th. kochendem Wasser auf, setzt zu d Lösung den Grünspahn in kleinen Mengen nach und nach zu, und hält mit de lange an, bis die Flüssigkeit über der entstandenen Farbe klar und farblos e Niederschlag körnig geworden ist und die prächtig grüne Farbe angenommen Handel unter den Namen Schwedisch-Grün, Neuwieder-Grün, Mitisgrün und ma vorkommenden Farben sind ebenfalls Schweinfurter-Grün, nur versetzt mit fa stanzen, daher diesem an Giftigkeit wenig nachstehend. Diese arsenikalischen gr farben unterscheiden sich von den nicht arsenikalischen unter anderem dadur beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge nicht schwarz, sondern bräunlich- o roth werden, in Folge der Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul durch die ar welche dabei in Arsensäure übergeführt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit, vorsic dünnter Salpetersäure neutralisirt, giebt nun mit Silberlösung eine braunrothe Tr Fällung von arsensaurem Silberoxyd (vgl. S. 574).

Lapis divinus.

§ 337. *Cuprum aluminatum, Lapis divinus s. ophthalmicu* Kupferalaun, Augenheilstein, wird bereitet, indem man in ein Casserole 16 Th. vorher grob gepulverten Alaun über freiem Feuer Krystallwasser schmelzen lässt, hierauf ein bereits fertiges Gemisch aus fein gepulvertem Grünspahn, ebensoviel Salpeter und 1 Th. Campher rührt (das Zusammenerhitzen der gesammten Masse ist verwerflich) und Masse nun auf ein Kupferblech ausgiesst. — Manche Pharmakopöen preuss.) schreiben anstatt des Grünspahns schwefelsaures Kupferoxyd

Das Präparat stellt eine feste bläulich-grüne Masse dar, welche eine grünlich gefärbte trübe Auflösung giebt und nach Campher rie ammoniak färbt die Lösung blau und veranlasst einen gallertartigen Ni auf glühenden Kohlen verpufft es schwach mit bläulich-grünem Lichte

47. Cadmium.

Cd = 56.

338. Das Cadmium wurde 1818 von Hermann in Schönebeck [S]tromeyer in Göttingen in einem aus schlesischen Zink bereiteten [O]xyd entdeckt. Der Name ist vom griechischen Namen des Galmei's [...]*σία*), des wichtigsten Zinkerzes, worin es als Oxyd das Zinkoxyd [...]tet, abgeleitet. Der schlesische Galmei enthält zuweilen bis 5 % [...]um, gewöhnlich aber viel weniger. Die Oberharzer Zinkblende ent-[hält 0],35—0,58 % davon und zwar ebenfalls in geschwefeltem Zustande. [Der C]admiumgehalt dieser Erze häuft sich in dem gelblichbraunen Rauche [w]elcher beim Beginnen der Zinkdestillation in reichlicher Menge er-[...]t. Das Condensationsproduct dieses Rauches, aus Zink- und Cad-[miumo]xyd und Kohlensäureverbindungen derselben bestehend, ist nun das [Mater]ial, welches zur Cadmiumgewinnung benutzt wird. Als selbstständi-[ges C]admiumerz ist bis dahin nur der Greenockit, natürliches Schwefel-[cadmi]um, bekannt; aber auch dieses ist ein seltenes Mineral und bisher [nur i]n Bishopton bei Glasgow in Schottland angetroffen worden (von Lord [Gree]nock, daher der Name). Cadmium.

[D]as reine Cadmium ist zinnweiss, weich und biegsam, hat starken [Meta]llglanz, ein spec. Gewicht = 8,6, schmilzt bei 315° C. und siedet [bei 8]60° C. (also unterhalb der Siedetemperatur des Zinks); hat die Luft [fre]i Zutritt, so verbrennt es zu gelbbraunem Oxyde, welches, wenn [der V]ersuch auf der Kohle vor dem Löthrohr ausgeführt wird, die Kohle [besch]lägt. In trockener Luft verändert sich Cadmium nicht, in feuchter [erleid]et es nur sehr langsam eine oberflächliche Oxydation; es zersetzt [weder] kaltes, noch siedendes Wasser; kommt es aber in Dampfform mit [Wasse]rdampf in Berührung, so wird es unter Freiwerden von Wasserstoff [...] in Oxyd übergeführt. Wasserhaltige Säuren lösen das Cadmium [...]m unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; Salpetersäure macht, [wie b]ei anderen Metallen, eine Ausnahme, sie oxydirt das Cadmium unter [...]tion zu Stickoxyd, ein anderer Theil nimmt das Cadmiumoxyd auf, [und d]ie Flüssigkeit enthält nun salpetersaures Cadmiumoxyd in Lösung. [Eine] andere Oxydationsstufe als Cadmiumoxyd = CdO ist zur Zeit nicht [bekan]nt. Dieses ist basisch und bildet die Grundlage der Cadmiumsauer-[stoffsa]lze, denen im allgemeinen chemischen Verhalten die Haloidsalze [entspr]echen.

[33]9. Die Cadmiumsalze (*Sales cadmici*) sind farblos, obwohl das Oxyd selbst im [...]n Zustande braunroth bis schwarzbraun erscheint; sie sind in Wasser lös-[lich (da]s schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure Salz, die Haloidsalze), oder auch [nicht (d]as kohlensaure, phosphorsaure Salz u. a.), werden aber durch freie Mine-[ralsäur]en leicht gelöst: die ersteren sind krystallisirbar, nehmen dabei Krystall-[wasser] auf und sind luftbeständig. Die Lösung von Cadmiumsalzen, gleichviel, [ob die]selbe neutral, sauer (nur darf die Mineralsäure nicht in allzu grossem [Ueberm]aasse vorhanden sein, oder es muss in solchem Falle die Flüssigkeit sehr [v]erdünnt werden) oder alkalisch reagirt, wird durch Schwefelwasserstoff-[gas] schön gelb gefällt; der Niederschlag, Schwefelcadmium = CdS, wird von [alkalis]chen Flüssigkeiten nicht aufgenommen, ebenso auch nicht durch Lösungen [von Sch]wefelalkalimetallen, beim Erwärmen mit mässig verdünnten Mineralsäuren aber [unter E]ntwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und aufgenommen (diese [Verhal]tverhältnisse sind die wesentlichsten Merkmale, wodurch Cadmium auf [nassem] Wege erkannt und von allen übrigen Metallen unterschieden werden kann). [In] der Auflösung eines Cadmiumsalzes bringt Aetzammoniak einen weissen Verhalten der Cadmiumsalze gegen Reagentien.

Niederschlag (Cadmiumoxydhydrat) hervor, welcher in einem Ueberm Ammoniak sehr leicht löslich ist. Wird die ammoniakalische Lösung mit versetzt, so enthält diese dann Ammonium-Cadmiumcyanür, wird aber vor durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gelb gefällt. — Ko Ammoniak, kohlensaures und säurefreies Kali fällen die Cadmiumoxydlö falls weiss; die Niederschläge sind aber in einem Ueberschusse des Fäll nicht löslich, wohl aber wenn zu der alkalischen Mischung Blausäure kalium zugefügt wird; und auch diese letztere Lösung wird durch Schw stoff und Schwefelammonium gelb gefällt. — Säurefreies Kali fällt auc moniakalischer Lösung das Cadmium als Cadmiumoxydhydrat vollstän Man kann dieses Verhalten benutzen, um aus zinkischem Cadmium reines oxydhydrat zu gewinnen, indem man zu diesem Behufe das Metall in Salpetersäure löst (mit der Vorsicht, dass etwas Metall ungelöst zu die verdünnte filtrirte Lösung dann mit Aetzammoniak bis zur Klärun die Mischung abermals filtrirt, wenn keine vollständige Klärung einge sollte, und nun Aetzkalilösung so lange zufügt, als noch Trübung ein sammelt den Niederschlag (Cadmiumoxydhydrat), süsst vollständig aus u Durch längeres Erhitzen in einem bedeckten Tiegel bis nahe 300° w wässert und in braunes Cadmiumoxyd übergeführt, welches an der L rasch Kohlensäure aufnimmt und allmälig fast weiss wird. — Metall fällt aus allen cadmiumhaltigen Lösungen das Cadmium metallisch nied das so gewonnene Metall stets etwas zinkhaltig.

Trennung des Cadmiums vom Zink.

§ 340. Von Cadmiumverbindungen werden zuweilen das schw Cadmiumoxyd als Augenheilmittel und die Cadmiumhaloidsalze (Chlo und Iodcadmium) in der Photographie benutzt.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

Das schwefelsaure Cadmiumoxyd (*Cadmium sulfuricum s.* *sulfuricum, Sulfas cadmicus*) = $CdOSO^3 4HO$ = 140, wird bereitet, in einer Porcellanschaale 16 Th. reines Metall mit 15 Th. englischer Sc welche vorher mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt worden, dazu noch 24 Th. officinelle Salpetersäure von 25 % Säuregehalt zufü Ganze im warmen Sande stehen lässt, bis alles Metall verschwunde verschwunden ist. Hierbei wird das Metall auf Kosten der Salpeters und das Oxyd von der Schwefelsäure aufgenommen. Die filtrirte Lö beim Verdunsten in gelinder Wärme farblose, durchsichtige, rechtwin men, deren Zusammensetzung nach Stromeyer der obigen Formel welche folglich in 100 Th. 45,62 Cadmiumoxyd, 28,62 Schwefelsäur Wasser enthalten. Rammelsberg fand nur 19,27 % (3 Aeq.) W Salz ist in Wasser reichlich, nicht in Weingeist löslich. Die Lösung muspapier, wird auch bei grosser Verdünnung durch Schwefelwass durch Chlorbaryum weiss gefällt. Der erstere Niederschlag ist in Aet der letztere in verdünnter Salpetersäure unlöslich. — Ist man genöt sches Cadmium zu benutzen, so ist es am zweckmässigsten, es zunäc oben beschriebenen Methode in Cadmiumoxydhydrat überzuführen u dann in erwärmter verdünnter Schwefelsäure zu lösen.

Cadmiumhaloidsalze.

Die Verbindungen von Cadmium mit den Haloiden, das Chlor-, Iodcadmium, werden durch Behandlung von Cadmiumoxydhydrat von kohlensaurem Cadmiumoxyd mit wässeriger Chlorwasserstoff , I toff- und Iodwasserstoffsäure und Verdunsten der gewonnenen Flü zur Trockne oder auch Krystallisirenlassen gewonnen. Die krystallisi dungen sind krystallwasserhaltig, an der Luft nicht zerfliesslich, in W in Aether löslich. Die wasserleeren Verbindungen sind verflüchtigbar

48. Thallium.

Tl = 204.

Thallium.

§ 341. Das Dasein dieses Metalles wurde zuerst 1861 von W. Cr spectral-analytischem Wege wahrgenommen, als er das Spectrum ein untersuchte, worin er eine geringe Quantität des in den Bleikamme

wefelsäurefabriken vorkommenden Absatzes gebracht hatte. Er bemerkte darin helle grüne Linie, und schloss daraus auf das Vorhandensein eines bis danoch unbekannten Körpers in diesem Absatze und belegte denselben eben in g hierauf mit dem Namen **Thallium** (von θαλλός, grüner Trieb), doch ge- es erst ein Jahr später dem Franzosen **Lamy**, diesen Körper rein zu iso- und somit dessen Dasein vollkommen ausser Zweifel zu setzen. Der Thallium- lt des sogenannten Bleikammerschlammes gewisser Schwefelsäurefabriken mt von den Kiesen (Eisen- und Kupferkies) ab, welche in diesen Fabriken Fabrikation der Schwefelsäure benutzt werden. Einen gleichen Ursprung hat das in dem Flugstaube der Schwefelkiesofen vorkommende Thallium. Durch rbeitung von 10,000 Pfund solchen Flugstaubes gelang es den Herren **Croo-**, **Hopkin** und **Williams**, eine Barre Thallium von 25 Pfund an Gewicht us zu gewinnen. Ausserdem ist es auch in verschiedenen Glimmergesteinen in mehreren salinischen Mineralwässern (**Böttger**) nachgewiesen worden.

Thallium.

Das Thalliummetall steht in vielen Beziehungen dem Blei sehr nah. Es hat Farbe desselben, lässt sich mit dem Nagel ritzen, färbt auf Papier ab, besitzt spec. Gewicht = 11,9, schmilzt bei 290°, verdampft in Rothglühhitze. Es mit Sauerstoff ein basisches Oxyd = TlO, aus dessen Lösungen in Säuren metallisches Thallium abscheidet, und ein Hyperoxyd = TlO^3, mit Chlor ehr wenig lösliches Chlorür von weisser Farbe, mit Iod ein noch weniger ches Iodür von gelber Farbe. Dagegen werden die Thalliumoxydsalze weder h Schwefelwasserstoff, noch auch durch Schwefelsäure gefällt, da das efelsaure Salz in Wasser löslich ist. Auch geht es mit Chlor eine dem Hyper- entsprechende Verbindung, $TlCl^3$, ein, welche in Wasser löslich ist.

Andererseits steht das Thallium auch den Alkalimetallen, besonders dem um, sehr nah. Das basische Oxyd ist in wasserleerem Zustande schwarz, geht erührung mit Wasser zunächst in gelbes Hydrat über und löst sich dann als es auf. Die Lösung ist ätzend wie Kalihydratlösung und absorbirt schnell ensäure. Es ist auch in Weingeist sehr reichlich löslich. Das Thalliumoxyd ralisirt die Säuren vollständig; das schwefelsaure Salz ist, wie schon erwähnt, asser löslich, giebt mit schwefelsaurer Thonerde ein Alaun. Das neutrale saure Salz ist zerfliesslich, das saure ähnelt dem Weinstein und giebt mit noniger Säure einen Brechweinstein. Die Thalliumoxydsalze wirken auf den ischen Organismus giftig. Dagegen ist das Schwefelthallium, durch Fällung wässerigen Lösung von Thalliumoxydsalzen durch Schwefelammonium erzeugt, asser und auch in Ueberschuss von Schwefelammonium unlöslich (vgl. **Chem. tralblatt**. 1864. S. 401, 737 u. 1041.).

49. Blei.

Pb = 104.

§ 342. Das **Blei**, *Plumbum*, kommt im vererzten Zustande im Mi- lreiche häufig vor, auch ist die Reduction der Bleierze mit nur gerin- Schwierigkeiten verknüpft, daher es auch zu den in den ältesten Zeiten nnten Metallen gehört. Am häufigsten kommt das Blei durch Schwefel rzt vor, sowohl für sich allein (Bleiglanz = PbS), als auch mit an- n Schwefelmetallen, besonders Schwefelantimon (so im Federerz, Zin- t, Plagionit, Jamesonit), verbunden, und in der Regel auch isomorphes wefelsilber enthaltend; ausserdem findet es sich auch oxydirt vor in bindung mit Säuren, so mit Kohlensäure im Weissbleierz, mit Schwefel- e im Vitriolbleierz, mit Phosphor- und Arsensäure im Grün- und nbleierz, mit Molybdänsäure im Gelbbleierz, mit Chromsäure im Roth- rz u. s. w. Behufs der Bleigewinnung wird der Bleiglanz in soge- nten Schachtöfen mit Eisen geschmolzen (Niederschlagarbeit), wodurch wefeleisen entsteht und Blei abgesondert wird; oder der Bleiglanz wird h Erhitzen an der Luft (Rösten) zunächst in ein Gemeng aus Schwefel- und schwefelsaurem Bleioxyd, darauf durch rascheres und stärkeres

Vorkommen und Gewinnung des Bleies.

Erhitzen unter Bildung von schwefeliger Säure in Bleioxyd
$3PbOSO^3 = 4SO^2 + 4PbO$) verwandelt und dieses, wie die
vorkommenden oxydirtes Blei enthaltenden Bleierze, durch Sch
Kohle und Kalk reducirt (französischer Bleischmelzprozess od
ductionsprocess), oder endlich es wird das Schwefelblei durch ei
mässig geleiteten Röstungsprocess in ein Gemenge aus Bleioxyd,
und Schwefelblei übergeführt, dieses dann durch stärkere Erh
schmolzen und so ohne Anwendung eines weiteren Reduction
schwefelige Säure, welche gasförmig entweicht, und metalli
verwandelt (Kärnthner oder englischer Bleischmelzprocess od
gerprocess), nämlich:

$2PbO + PbS = 3Pb + SO^2$ und $PbOSO^3 + PbS = 2Pb +$

Werkblei und Kaufblei. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Blei
ist meistens silberhaltig und wird, wenn der Silbergehalt mehr
im Centner beträgt, einem Oxydationsprocesse auf dem Treibh
worfen, wobei das Silber unoxydirt zurückbleibt; das gewonne
(Bleiglätte, Silberglätte) wird dann mit Kohlen in einem S
niedergeschmolzen, das hierdurch reducirte Blei dann einem R
processe unterworfen und als Kaufblei (Frischblei) in den Hande
Es enthält zwar noch immer geringe Spuren fremder Meta
Kupfer, Silber, Antimon, Zinn), welche jedoch seine Anwendu
Technik nicht beeinträchtigen. Das in England nach dem Ver
Pattinson (Aussaigern des silber- und kupferreichen Bleies
früher erstarrenden reinen Blei) gewonnene entsilberte Blei i
rein und bedarf gewöhnlich einer weiteren Reinigung nicht. V
chemisch reines Blei erhält man durch allmäliges Erhitzen von
Bleioxyd im Kohlentiegel.

Reines Blei. Reines Blei hat eine bläulichgraue Farbe, auf dem frisch
starken Metallglanz, ist sehr weich, etwas abfärbend, lässt sic
Blätter auswalzen, besitzt ein spec. Gew. = 11,44, schmilzt b
zieht sich beim Erstarren stark zusammen, siedet in Weissglü
verbrennt an der Luft mit weissem Lichte zu Bleioxyd. An de
der Schmelztemperatur erhalten, überzieht es sich mit einer gr
welche hinweggeschoben, sich immer wieder erneuet, bis endlic
tall in ein pulveriges gelblichgraues Gemeng aus Metall, Su
Oxyd (Bleiasche) umgewandelt ist, welches bei längerem Erhit
Luft vollständig zu gelbem (Massicot) und endlich zu rothem O
nige) sich oxydirt. In trockener reiner Luft und luftfreiem Wa

Dessen Verhalten zum Wasser. das Blei seinen Glanz, in feuchter Luft wird es matt und färbt
schwarz; in lufthaltigem Wasser bildet sich Bleioxydhydrat, w
niedersenkt, doch wird ein Theil vom Wasser gelöst und
Kohlensäure der Luft allmälig in hydratisches kohlensaures Bl
wandelt, welches ebenfalls in reinem Wasser nicht ganz u
Ueberhaupt wird das Blei in Berührung mit Luft, Wasser und S
rasch oxydirt und die Bildung eines Bleioxydsalzes veran
schwächsten wirkt Schwefelsäure, welche unter solchen Verhält
ebenfalls die Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd bewirkt,
in Folge seiner Unlöslichkeit das Blei überzieht und dadurc
weiteren Einwirkung schützt (daher Anwendung von Bleiplatte
struction der Schwefelsäurekammern); daher auch Quellwasse

vorherrschend schwefelsaure Salze enthält, das Blei nicht angreift, und letzteres in solchem Falle zu Wasserleitungsröhren benutzt werden kann. Doch ist auch hier grosse Vorsicht zu beobachten, indem allerdings der Gehalt eines Wassers an Schwefelsäuresalzen nicht unter allen Umständen den Uebergang von bleiischen Verbindungen in das Wasser verhindert, besonders wenn es gleichzeitig mit Schwefelsäuresalzen auch Ammoniumsalze und Chloralkalimetalle enthält. — Das Blei zersetzt weder kaltes, noch warmes, noch auch säurehaltiges Wasser, wohl aber mässig concentrirte Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von salpetersaurem Bleioxyd.

§ 343. Blei geht, wie aus dem Vorhergehenden sich ergiebt, mit Sauerstoff theils unmittelbar theils mittelbar verschiedene Verbindungen sowohl erster als auch zweiter Ordnung ein. Zu den ersteren gehören das Bleisuboxyd, Pb^2O; es entsteht wenn oxalsaures Bleioxyd bis höchstens 300° erhitzt und dabei so lange erhalten wird, als noch Gase (Kohlensäure und Kohlenoxyd) entweichen, nämlich:

$$2(PbO\,C^2O^3) = CO + 3CO^2 + Pb^2O;$$

es ist ein schwarzes Pulver, woraus Quecksilber kein Blei aufnimmt, welches aber in Berührung mit Säuren sehr leicht in metallisches Blei und Bleioxyd, das von der Säure aufgenommen wird, zerfällt.

Bleioxyd, PbO; es entsteht durch Erhitzen von Blei an der Luft, bis es in ein blassgelbes Pulver (Massicot) verwandelt ist, führt im geschmolzenen Zustande den Namen Bleiglätte und bildet die Grundlage der Bleisauerstoffsalze;

Bleihyperoxyd, zuweilen auch Bleisäure genannt, PbO^2; es bleibt bei der Behandlung von Mennige (Pb^3O^4 oder $2PbO, PbO^2$) mit officineller Salpetersäure in Gestalt eines braunen Pulvers zurück, daher auch der Name braunes Bleihyperoxyd, während salpetersaures Bleioxyd in Lösung übergeht.

Zu den Sauerstoffbleiverbindungen zweiter Ordnung gehört zunächst die bereits erwähnte sogenannte Mennige (Minium), welche im Grossen durch Erhitzen von gemahlener Bleiglätte oder auch unmittelbar von Blei an der Luft (vgl. S. 584) gewonnen wird, und deren Zusammensetzung gewöhnlich der empirischen Formel Pb^3O^4 (Jaquelin), zuweilen aber auch Pb^4O^5 (Mulder) entspricht, richtiger aber durch $2PbO, PbO^2$ und $3PbO, PbO^2$ ausgedrückt wird. Ebenso gehört auch hierher das sogenannte Bleisesquioxyd oder rothe gelbe Bleihyperoxyd, welches in Form eines Hydrats abgeschieden wird, wenn man zu einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron zusetzt. Es entsteht ein rothgelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen Pb^2O^3HO entspricht, richtiger aber durch $PbO, PbO^2 + HO$ ausgedrückt wird, da es in der That mit Salpetersäure in Berührung in diese Bestandtheile zerfällt.

Mit Chlor, Brom, Iod und Schwefel vereinigt sich Blei nur in einem, dem basischen Bleioxyde correspondirenden Verhältnisse, daher die Ausdrücke Chlorblei, Brom-, Iod- und Schwefelblei nicht mehrdeutig sind, wie es mit dem Namen Sauerstoffblei der Fall sein würde.

§ 344. Die Bleisalze sind bei ungefärbter Säure farblos, von hohem spec. Gewichte, halten Glühhitze aus, wenn die Säure nicht sehr flüchtig oder leicht zersetzbar ist (das salpetersaure Salz, die organisch-sauren Salze). Sie geben, ebenso wie die reinen Oxyde, beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre, entweder schon für sich allein, oder mit einem Zusatze von kohlensaurem Natron, ein Bleikorn, als solches nach dem Erkalten an der Weichheit erkenntlich, während die Kohle mit einem Anfluge beschlagen wird, welcher warm dunkelcitrongelb, kalt schwefelgelb und in dünnen Lagen bläulichweiss ist. — Die Bleisalze sind in Wasser entweder ziemlich reichlich löslich (z. B. das essigsaure und das salpetersaure Salz), oder sie werden vom Wasser nur in geringer Menge aufgenommen (z. B. die Haloidsalze), oder endlich sie sind fast gar nicht löslich (z. B. das schwefelsaure, phosphorsaure, chromsaure, wein- und citronsaure und ebenso

Verhalten der Bleisalze gegen Reagentien.

das kleesaure und das kohlensaure Salz), werden aber mehrentheils
verdünnter Salpetersäure aufgenommen, und ohne Ausnahme auch von
Kali- und Natronlauge, nicht aber von Ammoniakflüssigkeit. Die wä
sung der in Wasser löslichen Bleisalze schmeckt schrumpfend süss, rö
die Basis nicht vorwaltet, Lackmuspapier, giebt beim Zusatze von
Schwefelsäure einen weissen, mit Schwefelwasserstoffwasser einen schv
derschlag; auch Salzsäure verursacht einen weissen Niederschlag, abe
die Lösung nicht zu stark verdünnt ist, daher die Reaction nicht ein
die Prüfung mit einer vorgängig sehr stark verdünnten Lösung wied
(Unterschied von Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen). — Schw
stoffwasser fällt, in hinreichender Menge zugesetzt, aus allen Lösunge
salzen, gleichviel ob dieselben ein Uebermaass von Säure (Unterschi
Salzen, welche ein Alkalimetall, ein Erdmetall, ferner Zink, Eisen, M
balt, Nickel als Grundlage enthalten) oder von Alkali (Unterschied
Antimon, Arsen) enthalten, oder endlich neutral sind, schwarzes Schwefe
welches aber zuweilen vorübergehend roth sein kann. Der Schwefelblei
ist in einer Auflösung von Natriumsulfhydrat unlöslich (Unterschied v
felquecksilber), dagegen unter Abscheidung von Schwefel löslich in
officineller Salpetersäure (weiterer Unterschied vom Schwefelquecksilb

Erkennung des Schwefelbleies.

Um überhaupt einen durch Schwefelwasserstoff erzeugten schwarzen Nie
zweifelhaft als Schwefelblei oder als solches enthaltend zu constatiren, verf
sichersten folgendermaassen. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter,
nächst mit Schwefelwasserstoffwasser aus, durchsticht dann das Filter mit ein
spült mit der Spritzflasche den Inhalt des Filters in ein Kölbchen ein, lässt abs
die überstehende Flüssigkeit soweit wie thunlich ab (dies ist eben mit einem Kö
ter als mit einem Reagircylinder ausführbar), erwärmt den Rest bis zum Sie
unter fortdauernder Erhitzung und Umschütteln tropfenweis officinelle Salpeter
nach annähernder Schätzung, zu dem gleichen oder höchstens doppelten Vol
ursprünglich suspendirten Niederschlage. Man verdünnt hierauf mit etwas W
süsst das Filter noch mit Wasser aus und versetzt das Filtrat mit verdünnter S
Wenn der schwarze Niederschlag Schwefelblei gewesen oder solches enthielt,
letzter Instanz ein weisser Niederschlag, welcher schwefelsaures Bleioxyd ist.

Lösungen von Aetzkali und Aetznatron bringen in verdünnten Aufl
Bleisalzen einen weissen Niederschlag (Bleioxydhydrat) hervor, de
Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist (Unterschied vom Cadmiu
muthoxydhydrat). Die alkalische bleihaltige Flüssigkeit wird, wie sch
durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Cyanwasserstoff (wässerige
in Uebermaass zugefügt bringt einen weissen Niederschlag (Cyanb
(Unterschied von den Metallen, deren Cyanverbindungen mit Cyanal
in Wasser lösliche Verbindungen eingehen, so Cadmium, Kupfer, Sil
silber). Das Cyanblei wird zwar, wie alle Bleiverbindungen, Schwefe
nommen, durch ein Uebermaass von Alkali gelöst, die Lösung aber
abermaligen Zusatz von Blausäure von Neuem gefällt, ebenso auch du
felwasserstoff. Durch Säuren, selbst Essigsäure, ist das Cyanblei leich
Der durch gelbes Blutlaugensalz in Bleisalzlösung bewirkte weisse N
ist Bleieisencyanür und in Säuren unlöslich. Rothes Blutlaugensalz
Fällung. — Ist die Bleisalzlösung nicht sehr bedeutend verdünnt, und
selbe nicht bedeutend viel freie Säure oder von einem Ammoniaksa
verdünnte Schwefelsäure darin die Bildung eines schweren weissen N
(schwefelsaures Bleioxyd) hervor (Unterschied von den übrigen basisch
metallen), welcher von heisser Salzsäure und von verdünnter Kalilö
nommen wird (Unterschied vom schwefelsauren Baryt und Strontian).

Erkennung des schwefelsauren Bleioxyds.

Das schwefelsaure Bleioxyd ist ausserdem noch durch folgende Verhältni
risirt. Es wird durch Digestion mit einer Auflösung von zweifach-kohlens
leicht in kohlensaures Bleioxyd übergeführt, welches nach Entfernung des
schwefelsauren Alkalis beim Uebergiessen und gelindem Erwärmen mit verdünnt
sich löst zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff schwarz, dur
Schwefelsäure weiss, durch verdünnte Iodkaliumlösung gelb gefällt wird. Der
derschlag, Iodblei, löst sich beim Erwärmen des wässerigen Gemisches auf, be
freie Essigsäure vorhanden, scheidet sich aber beim Erkalten in prachtvollen

gelben Blättchen wie er ab. Das schwefelsaure Bleioxyd wird ferner durch Digestion einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron in unterschwefeligsaures Bleioxyd geführt und als solches vom überschüssigen unterschwefeligsauren Natron gelöst zu Flüssigkeit, worin Reagentien ähnliche Reactionen wie in anderen Bleisalzlösungen ver-sen. Dieses Verhalten des schwefelsauren Bleiniederschlages kann zur Unterscheidung Trennung desselben vom schwefelsauren Baryt, welcher vom unterschwefeligsauren n nicht verändert wird, benutzt werden.

Ein fast ebenso empfindliches Reagens als Schwefelsäure ist für Bleisalzlösun- auch eine Auflösung von chromsaurem Kali. Diese erzeugt in ersteren einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd und zwar auch bei vorhan- ziemlich grossen Ueberschuss an Salpetersäure, wofern nur die Lösung chromsauren Kali's in hinreichendem Uebermaasse zugesetzt wird, weil in em Falle der Säureüberschuss von dem Kali des chromsauren Kali's gebun- wird, freie Chromsäure aber das chromsaure Bleioxyd nicht löst (Unterschied chromsaurem Baryt). Kocht man den gelben Niederschlag mit einer Auflö- von gelbem chromsauren Kali, so verwandelt sich letzteres in saures Salz der Niederschlag in zinnoberrothes krystallinisches basisches chromsaures xyd.

Verhalten der Bleisalze gegen Reagentien

Das gelbe und das rothe chromsaure Bleioxyd werden als Malerfarbe benutzt und kom- nter dem Namen Chromgelb, Chromorange, Chromroth (Chromzinnober) im l vor. Wird etwas davon mit verdünnter ätzender Kali- oder Natronlauge erwärmt, so n sie mit Zurücklassung etwaiger fremder verdünnender Einmengungen (Schwerspath, Kreide) gelöst. Wird die gelbe alkalische Lösung mit Schwefelwasserstoffgas oder felammonium behandelt, so fällt Schwefelblei nieder, und die davon abfiltrirte Flüssig- scheint grün gefärbt, indem gleichzeitig die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wurde. ngerem Kochen wird letzteres abgeschieden (vgl. S. 514).

Metallisches Zink fällt aus allen sauren reagirenden Bleilösungen metallisches ieder, und schützt also, wenn es gleichzeitig mit diesem mit einer sauren gkeit in Berührung sich befindet, letzteres gegen Oxydation und Auflösung. lisches Zinn übt solche Wirksamkeit nicht aus, wie neuere Versuche von chel, früheren Angaben entgegen, nachgewiesen haben.

Die quantitative Bestimmung des Bleies geschieht mehrentheils in der Form chwefelsaurem Bleioxyd, $PbO\,SO^3 = 152$, worin auch Schwefelblei durch dlung mit reiner rauchender Salpetersäure leicht übergeführt werden kann. essen Gewicht durch 1,4615 getheilt als Quotienten die entsprechende Menge ischen Bleies giebt, denn $\frac{152}{104} = 1{,}4615$. Es darf jedoch hierbei nicht ausser gelassen werden, dass das aus salpetersaurer Lösung durch Zusatz von felsäure gefällte schwefelsaure Bleioxyd sehr hartnäckig Salpetersäure zu- ilt, daher es vor der Wägung in einem tarirten Platintiegel bis zum begin- n Glühen erhitzt werden muss.

Quantitative Bestimmung des Bleies.

Von pharmaceutischem Interesse sind folgende Bleipräparate:

1. Bleiglätte.

$PbO = 112$.

(Geschmolzenes oder verglastes Bleioxyd. *Lithargyrum, Plumbum oxydatum fusum.*)

§ 345. Bleiglätte ist geschmolzenes Bleioxyd, welches beim Ab- n silberhaltigen Bleies gewonnen wird, daher auch der Name Sil- lätte oder Silberstein (letzteres gleichbedeutend mit *Lithargyrum*). ommt im Handel vor in Gestalt von losen oder zusammenhängenden chgelben Schuppen, oder auch fein gemahlen als schweres röthlich- s Pulver. Die gemahlene Glätte dient in den pharmaceutischen La-

Bleiglätte

Bleiglätte. boratorien zur Bereitung dés Bleipflasters und Bleiessigs,
besonders zu letzterer Anwendung, kupferfrei sein, was am b
Digestion einer etwa 50 — 100 Grane betragenden Probe mit
dünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Aetzammoni
wird, indem diese, davon abfiltrirt, nicht bläulich gefärbt ersc
Die Bleiglätte wird von allen Säuren, womit Bleioxyd löslich
fert, namentlich von Salpetersäure und Essigsäure, aufgelöst,
kaustischen fixen Alkalien, namentlich von Aetzkaliflüssigkeit
wasser. Die letztere Lösung wird nicht selten zum Schwar
Haare benutzt, indem das schwefelhaltige Fett derselben die
Schwefelblei veranlasst. Reines Wasser, mit Bleiglätte gekoch
davon auf und wird dann an der Luft weisslich trübe durch
kohlensaurem Bleioxyd. Gypshaltiges Wasser löst nichts auf,
kochsalzhaltiges.

Wird gemahlene Glätte mit einer verdünnten Kochsalzlösung digerirt,
Bildung von Natronhydrat 7fach-basisches Chlorblei (PbCl 7PbO) erzeugt, wel
zen zu einer blätterig-krystallinischen goldgelben Masse (Kasselergelb, Pa
ner's Gelb) erstarrt, und nach vorgängigem Mahlen als Malerfarbe benutz
Kali- und Natronlauge wird die Verbindung gelöst zu einer wenig gefärbt
woraus Schwefelwasserstoff alles Blei als Schwefelblei niederschlägt. Die d
Flüssigkeit ist farblos und giebt nach Uebersättigung mit verdünnter Salpete
lensteinlösung einen reichlichen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilb
lergelb ist auch in mässig verdünnter Salpetersäure löslich. Das sogenannt
dagegen, wesentlich aus antimonsaurem Bleioxyd bestehend, wird weder von
von Salpetersäure vollständig aufgenommen. Qualitativ geprüft wird es am
trockenem Wege durch Erhitzen mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre.
timon-blei reducirt.

Deren Erkennung und Prüfung. Man erkennt die Bleiglätte als solche leicht am äusseren Ansehe
tenden Schwere und dem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Koh
einem dunkelgelben Glase schmilzt, das mit der glühenden Kohle
mit Brausen zu einem nach dem Erkalten weichen Metallkorn redu
Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der ohne erhebliches Aufb
genden Auflösung in erwärmter mit 6 Th. Wasser verdünnter Sal
einer farblosen Flüssigkeit. Aufbrausen verräth Kohlensäure; ei
unlöslicher Rückstand verräth fremde, in Salpetersäure unlösliche E
sowie anderseits eine bläuliche oder grünliche Farbe der Auflösun
hinweist. Hinterlässt Salpetersäure einen mehr oder weniger braun
welcher beim Zusatz von wenig Kleesäure verschwindet, so ist die
nigehaltig, und würde zu Bleipflasterbereitung verwandt kein we
liefern.

2. Mennige.

(Minium, Sandix, Plumbum hyperoxydatum rubrum.)

Mennige. § 346. **Mennige** ist, wie bereits oben angeführt, eine
aus basischem Bleioxyd und Hyperoxyd, welche entsteht, we
theiltes Bleioxyd (Massicot, gemahlene Bleiglätte) beim Zutritt
eigens dazu construirten Oefen (Mennigeöfen) erhitzt (gebrann
zwar bei einer Temperatur, welche die Schmelzhitze des Bl
nicht erreicht. Doch ist die Menge des hierbei absorbirte
(2—2½ %) je nach der Höhe und der Dauer der Erhitzung
gleich, die Zusammensetzung der Mennige daher keine durcha
Im Allgemeinen weicht aber dieselbe wenig von der Formel
richtiger $2PbO, PbO^2$ ab. Mit dem Namen **Pariserroth** (
Eisenoxyd) wird zuweilen auch eine Mennige bezeichnet, wel

ise, aber mit Anwendung von kohlensaurem Bleioxyd bereitet
nd noch eine erhebliche Menge Kohlensäure enthält.

Eigenschaften.

Mennige ist ein schweres Pulver von rother, etwas ins Gelbe
r Farbe, wird beim Erhitzen dunkel, nimmt aber beim Erkalten
üngliche Farbe wieder an, geht in der Rothglühhitze durch Ver-
Sauerstoff wieder in basisches Oxyd über, löst sich in Salpeter-
er Zersetzung und Hinterlassung von braunem Hyperoxyd (PbO^2),
t mit Salzsäure Chlor, verhält sich auf der Kohle vor dem Löth-
Bleiglätte ähnlich.

Erkennung und Prüfung der Mennige.

rkennt die Mennige als solche leicht am äussern Ansehen, der Schwere
angegebenen Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre und gegen
Salpetersäure. Um die Reinheit zu ermitteln, verdünnt man in einem
nder etwas officinelle Salpetersäure mit gleich viel reinem Wasser, setzt
esäure zu und dann kleine Prisen von dem zu prüfenden Präparate
chzeitigem gelinden Erwärmen — es muss unter Aufbrausen vollständig
arblosen Flüssigkeit gelöst werden (nämlich: $Pb^3O^4 + 3(NO^5$ in Wasser)
$= 2CO^2 + 3PbO NO^5$ in Wasser). — Wird zu einer Mischung aus ver-
chwefelsäure und Iodkaliumlösung Mennige zugefügt, so wird zwar Iod
keineswegs in einer dem Sauerstoffüberschusse entsprechenden Menge,
s bleibt ein Theil davon in der Form von Bleioxyiodid dem schwefel-
eioxyd beigemengt. Es ist daher die S. 522 beschriebene oxygenometri-
ung des Braunsteins für die gleiche Prüfung der Mennige nicht anwend-
selbe gilt auch von den chromsauren Bleifarben.

3. Bleiweiss.

(Cerussa, Plumbum hydrico-carbonicum.)

Bleiweiss.

47. Die unter dem Namen **Bleiweiss** allgemein bekannte Maler-
treichfarbe, welche auch arzneilich und pharmaceutisch angewandt
eine Verbindung aus kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat
ichenden Verhältnissen je nach der Gewinnungsweise. Am häufig-
mmt die Verbindung $3PbO\,2CO^2,HO$ oder $2PbO\,CO^2,PbO\,HO$ vor.
im Grossen dargestellt, entweder indem man spiralförmig gerollte
ten in bedeckten Töpfen der Einwirkung von Essigdämpfen aus-
olländische Methode), oder indem man in eine Lösung von basi-
essigsauren Bleioxyd Kohlensäuregas leitet (französische Methode),
dlich indem man fein gemahlene Glätte unter Zusatz von ungefähr
leizucker mit Wasser zu einer feuchten Masse anrührt und dann
m Apparate, welcher mit einer Vorrichtung zum unausgesetzten
en versehen ist, über diese Masse Kohlensäuregas leitet (englisches
en). — Bei diesen sämmtlichen Proceduren spielt die Essigsäure
esentliche vermittelnde Rolle durch Bildung von basischem Salze,
, durch die Kohlensäure zersetzt, sich immer von Neuem erzeugt,
e als noch säurefreies Oxyd vorhanden ist, daher man auch in
Sorten Bleiweiss immer Spuren von überbasischem essigsauren Blei-
ntrifft. Ameisensäure, welche mit Bleioxyd keine basische Verbin-
ingeht, kann, wie **Pelouze** gezeigt hat, aus diesem Grunde auch
sigsäure nicht vertreten.

Es zeigt keine krystallinische Structur.

nter dem Mikroskope bieten diese Bleiweisssorten nichts Krystalli-
dar, sondern verhalten sich als Aggregate von höchst feinen
nen Körnern. Dagegen ist der Niederschlag, welchen man am besten
g einer verdünnten kalten Lösung eines Bleioxydsalzes, am besten

salpetersaures Bleioxyd, mit einem kohlensauren Alkali er
nisch, und zur Anwendung als Deckfarbe nicht wohl geei
besteht übrigens auch aus kohlensaurem Bleioxyd mit wechs
Bleioxydhydrats, je nach der Verdünnung der angewandte
je nachdem kalt oder warm verfahren worden ist. Nur b
von officinellem oder anderthalb-kohlensaurem Ammoniumox
fach-kohlensaurem Kali oder Natron entsteht neutrales kohl
oxyd (PbO, CO^2, mit dem natürlichen Weissbleierz in der Zus
identisch), wovon durch einen Ueberschuss des Fällungsmitt
löst wird, während bei der Fällung durch einfach-kohlensa
Uebermaass die Flüssigkeit nicht ganz unbedeutende Spu
zurückhält.

Neutrales kohlensaures Bleioxyd.

Im Handel kommt übrigens das Bleiweiss sehr häufig mit fr
Substanzen, besonders Schwerspath, Gyps, Kreide und wohl auch
Bleioxyd versetzt vor, daher auch die grossen Preisunterschiede un
denen speciellen Benennungen (z. B. Kremserweiss, Venetianerweis
weiss, Holländerweiss). Solche Bleiweisse sind zu pharmaceuti
durchaus unbrauchbar.

Erkennung und Prüfung des Bleiweisses.

Man erkennt das Bleiweiss als solches am schnellsten an se
vor dem Löthrohre auf der Kohle: zunächst wird es gelb, schmilzt
glühenden Kohle in Berührung kommend, zu Metallkörnern reducirt,
bedeckt sich um die Probe herum mit einem gelben Anfluge. Nac
sind die Metallkörner weich, lassen sich schneiden und platt sch
mit Erdsalzen versetztes Bleiweiss schmilzt vor dem Löthrohre nur
gar nicht, liefert nur bei Zusatz von kohlensaurem Natron zu der
wahrnehmbare Metallkörner. Bei gänzlicher Abwesenheit von blei
zen fehlt der gelbe Anflug. — Auf nassem Wege ergiebt sich die
Reinheit aus der vollständigen Löslichkeit sowohl in officinelle
(Schwerspath, Gyps, schwefelsaures Bleioxyd bleiben zurück), al
kalilauge (Schwerspath, Gyps, Kreide werden nicht gelöst). Beide
den durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt. Die vorgän
verdünnte und dann durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausg
saure Lösung darf nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei durc
Natron in Ueberschuss keine weitere Fällung erleiden.

4. Essigsaures Bleioxyd.

§ 348. Das essigsaure Bleioxyd ist in zwei vers
ständen officinell, nämlich als krystallisirtes neutrales und
basisches Salz.

Bleizucker.

1. Das krystallisirte neutrale essigsaure Blei
bum aceticum, Acetas plumbicus, Saccharum Saturni, Bleizucker) =
= 190, wird in eigenen Fabriken im Grossen dargestellt d
lung von Bleiglätte mit destillirtem Essig. Es kommt ge
Handel in ausgezeichneter Reinheit vor, daher eine weitere
pharmaceutischen Laboratorien unnöthig und auch in viele
nicht rathsam ist.

Das reine essigsaure Bleioxyd bildet farblose wasse
Säulen oder Nadeln (2- und 1gliedrig), welche in 100 Th
oxyd, 26,84 Essigsäure und 14,21 Wasser enthalten, in t
oberflächlich verwittern, dabei Wasser und etwas Essigsäure
Kohlensäure aufnehmen, so dass das Salz dann mit Wasse

C. schmelzen
allmälig bis
Die Krystalle
C. und in dem
Lackmuspapier.
als in Wasser.
Weingeist
verdünnte wässerige
Ammoniak, Baryt
mit der Luft Kohlensäure
wirkt
nieder und Essigsäure
je verdünnter

Bleizucker als
mittelst des
Metallkörner.
mit concentrirter
durch den Geruch
weisser Brei.
wird. — Die gute
ein Stich in's
Ausfällbarkeit durch
man in einem
Unze (30 C.-C.) Wasser
ebenfalls 15 Grane
so lange einstr
wahrgenommen
satz von aufgelöstem
weitere Fällung er
sind anderweitige
Basen vorhanden

flüssige basi
Plumbum hydrico-
solutum. Ph. Austr.
plumbi s. plumbicum
Saturni, genannt.
m Bleioxyd mit
Ph. Bor. wie 3 : 1.

verfährt hierbei am
mörser den Bleizucker
hierauf in das
um die Mischung
es gut, stellt es an
h mehreren Tagen
ann die klare
bringt man
Wassermenge
n Platz, schüttelt
er oder fast leer
des Bodensatzes
hat, und es wird
hüttet, oder bei der
in Salpetersäure

len
ke
el
f-
n

Eigenschaften des reinen Wismuths.

Bleiessig. Das in der Flüssigkeit, dem Bleiessig, enthaltene Bleisalz sentlichen ein Gemenge aus anderthalbfach- und zweifach-basis sauren Bleioxyd in wechselnden Verhältnissen, je nach den rel titäten, in welchen beide Materialien genommen werden, d Beziehung, wie schon oben angedeutet, die Vorschriften der Ph von einander abweichen. Der Bleiessig reagirt gegen Pf alkalisch (die Bleizuckerlösung reagirt sauer) und fällt nicht vegetabilischen Auszüge, welche schon vom neutralen Salze den, sondern auch noch mehrere andere, welche durch let Veränderung erleiden, so die Aufgüsse von Leinsamen, Eibisch bischem Gummi u. a. In Berührung mit der Luft nimmt Ble viel merklicher als Bleizuckerlösung, Kohlensäure auf und Dasselbe findet ebenfalls beim Verdünnen mit destillirtem W in Folge des nie fehlenden Kohlensäuregehaltes dieses letzt Ausscheidung von etwas sechsfach-basischem Salze. Diese trü

Bleiwasser ist unter dem Namen **Bleiwasser**, **Goulard'sches Wasse** Wundarzte **Goulard**) bekannt. Wird zur Verdünnung nicht sondern gemeines Wasser angewandt, so ist die Trübung noch in Folge des Gehalts solchen Wassers an Salzen, welche da Bleioxyd unter Erzeugung unlöslicher Bleisalze zersetzen, s Schwefelsäure- und Kohlensäuresalze.

Das oben erwähnte anderthalbfach-basische oder zweidrittel-es oxyd = $3 PbO, 2 \bar{A}c$ wird wasserleer erhalten, wenn vollkommen entw males essigsaures Bleioxyd in einer Retorte, einem Porcellangefäs emaillirtem eisernen Gefässe im Oel- oder Chlorzinkbade allmälig u sig bis auf 280° C., wo es in Fluss kommt, und dann ein wenig höh dabei erhalten wird, bis die Flüssigkeit plötzlich zu einer porösen erstarrt. Diese letztere ist die genannte Verbindung, deren Ents beruht, dass bei der angegebenen Temperatur von 3 Aeq. wasserlee Salz 1 Aeq. Säure unter Aufschäumen in der Form von Aceton und entweicht, nämlich: $3(PbO, C^4H^3O^3) = CO^2 + C^3H^3O + (3PbO\,2C$ ses basische Salz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt aus se in wasserhaltigen perlmutterglänzenden blätterigen Krystallen aus. in Weingeist löslich und zwar noch in reicherem Maasse als Bleizuc man unter Umrühren eine kalte verdünnte Lösung von Bleizucker in schuss von Salmiakgeist, so entsteht ein weisser krystallinischer Nie sechsfach-basischem essigsauren Bleioxyd ($6 PbO, \bar{A}c HO$), welcher n tern Uebermaass von Salmiakgeist bis zum Sieden erhitzt in k wasserleeres Bleioxyd übergeht.

5. Chlorblei.

PbCl = 139,5.

(Plumbum chloratum, Plumbum muriaticum, Chloretum plum

Chlorblei. § 349. Blei verbindet sich mit Chlor nur in einem welches dem basischen Bleioxyd entspricht und am zweckmäs Fällung folgendermaassen bereitet wird.

20 Theile krystallisirtes essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) werde fachen Menge heissen destillirten Wassers gelöst und zu dieser Lös officinelle Salzsäure von 25 % Säuregehalt zugemischt (Kochsalz-lösung fällen den Bleizucker nur unvollständig, es bleibt eine nicht Menge Chlorblei in dem entstandenen Salz gelöst). Man lässt das Zeitlang stehen, sammelt den Niederschlag in einem Filter oder,

gen, auf einem Seihetuche, süsst einige Male mit kaltem destillirten Wasser und lässt dann auf einer Thonplatte trocken werden. Die abgeflossene saure ssigkeit liefert durch Destillation reine wässerige Essigsäure, da die Salzsäure einer zur vollständigen Ausfällung unzureichenden Menge angewandt wurde. Chlorblei.

Das in vorhergehender Weise gewonnene Chlorblei stellt ein schwe- weisses krystallinisches Pulver dar, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt nn beim Erkalten zu einer weissen durchscheinenden leicht zerspringen- n Masse, früher Hornblei *(Plumbum cornutum)* genannt; stärker erhitzt, ucht es stark und verdampft unzersetzt, lässt sich daher beim Erhitzen sich allein auf der Kohle mittelst des Löthrohrs schwierig reduciren, icht aber bei vorgängigem Zusatze von kohlensaurem Natron. Es ist in Th. siedenden Wassers löslich, bedarf aber von kaltem viel mehr 35 Th.), scheidet sich daher beim Erkalten der siedend gesättigten Lö- g grösstentheils in Gestalt von langen flachen Krystallnadeln aus. Ein satz von Chlorcalcium und ebenso von Salzsäure zum Wasser vermindert Löslichkeit noch mehr, dagegen wird es von concentrirter Säure in sserer Menge aufgenommen. In starkem Weingeist ist es wenig, in so- nntem absoluten Alkohol fast gar nicht löslich. Die wässerige Lösung t im Uebrigen gegen Reagentien das Verhalten einer Bleioxydsalzlösung. zammoniak bringt darin einen weissen Niederschlag von basischem orblei (Bleioxychlorid) = PbCl 3 PbO 4 HO hervor. Die Lösung in Salz- re wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, sofort aber beim dünnen der Mischung mit Wasser oder durch Schwefelwasserstoffwasser grösserer Menge. Eine salmiakhaltige wässerige Lösung von Chlorblei bt wohl zuweilen beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure ungetrübt, bei der Prüfung einer salzsauren Flüssigkeit auf Blei mittelst ver- nter Schwefelsäure nicht ausser Acht gelassen werden darf.

6. Iodblei.

PbI = 231.

(Plumbum iodatum, Iodetum plumbicum.)

§ 350. Blei geht mit Iod nur eine dem basischen Bleioxyd entspre- de Verbindung ein, welche man, da sie in Wasser wenig löslich ist, am n durch Fällung von salpetersaurem Bleioxyd mittelst Iodkalium be- t. Bleizuckerlösung kann man nicht wohl anwenden, weil dann dem- n leicht basisches Iodblei beigemischt sein kann, und ausserdem auch Theil des Iodbleies als Kalium-Bleiiodid in der Flüssigkeit zurück- t. Iodblei.

Man löst 1 Th. krystallisirtes salpetetersaures Bleioxyd in der 20fachen Menge en Wassers, oder, in Ermangelung dieses Salzes, man verdünnt in einem Di- kolben $1^1/_3$ Th. reine officinelle Salpetersäure mit der doppelten Menge reinen sers, fügt dazu ebensoviel mit Wasser zu einer Milch fein zerriebenes reines weiss, lässt eine Zeitlang in warmer Digestion stehen, filtrirt dann und süsst en und Filter wiederholt mit heissem reinen Wasser aus, bis das Gewicht Filtrats etwa 20 Theile beträgt. In die eine oder die andere Bleisalzlösung st man nun unter Umschütteln die Lösung von 1 Th. Iodkalium in gleich viel mehr destillirtem Wasser. Es entsteht salpetersaures Kali, welches gelöst bt, und Iodblei, welches als gelbes Pulver sich ausscheidet (nämlich: $PbONO^5$ KI in Wasser = $KONO^5$ + PbI). Nach völligem Erkalten sammelt man den lerschlag in einem Filter, süsst mit kaltem Wasser aus und lässt auf einem lziegel trocken werden.

Das gefällte Iodblei ist ein schön hellgelbes Pulver, in 1
45 Blei und 55 Iod bestehend, wird beim Erhitzen dunkler u
endlich zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten z
ben Masse erstarrt, sublimirt aber nicht. Es ist in 200 Th
Wasser löslich, beim Erkalten der Lösung scheiden sich $^5/_6$
lösten aus in glänzenden gelben biegsamen krystallinischen
welche sechsseitige Tafeln darstellen. Die abfiltrirte Flüssigk
los, wird durch verdünnte Schwefelsäure weiss getrübt, durc
Zusatz von Chlorwasser bräunlich gefärbt, bei weiterem Zus
farblos. Chloroform mit der bräunlichen Mischung gescht
daraus Iod auf und färbt sich schön carmoisinroth. In einem
von Iodkaliumlösung ist Iodblei zu einer farblosen Flüssig
ebenso in Aetzkalilauge, nicht aber in Aetzammoniak, wodurch
ses ammoniakalisches Bleiiodid übergeführt wird. Mit Bleiox
sich Iodblei auf mittelbarem Wege in verschiedenen Verhältni
schiedenfarbigen Oxyiodiden.

49. Wismuth.

Bi = 208.

(Bismuthum. Marcasita.)

Wismuth.

§ 351. Das **Wismuth** ist schon lange bekannt, doch
früheren Zeiten häufig mit anderen Metallen (Zinn, Blei, A
wechselt, wie denn auch der noch gegenwärtig für dasselbe g
Name *Marcasita* ehemals sehr verschiedenen Substanzen von
Ansehen gegeben wurde. Es findet sich nicht besonders häufi
meistens gediegen, seltener vererzt, nämlich durch Sauerstoff
ocker, durch Schwefel in Wismuthglanz und mehreren Schw
zweiter Ordnung, als in Nickelwismuthglanz, Kupferwismuther
und Wismuthbleierz, endlich auch durch Tellur im Tellurwism
meiste im Handel vorkommende Wismuth wird aber in Sa
Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths aus der
gebracht. Auch bei der Smaltebereitung mit Anwendung v
haltigen Kobalterzen wird Wismuth als Nebenproduct gewonn

Reinigung des Wismuths.

Das Wismuth des Handels ist übrigens selten chemisch r
mehrentheils durch kleine Mengen fremder Metalle (Kupfer, A
Nickel) und Schwefel verunreinigt. Die Reinigung geschieht
mässigsten durch Umschmelzen mit einem Gemisch aus Salpete
salz. Durch den Salpeter werden die leichter oxydirbaren E
oxydirt und gehen dann in die alkalische salzige Schlacke
Kochsalz hat vorzugsweise die Vermehrung der Berührungs
Zwecke. Man verwandelt zu diesem Behufe das zu reinigen
Pulver, mischt dieses mit $^1/_4$ seines Gewichtes eines Gemisches
viel salpetersaurem Kali und wasserleerem Kochsalz und träg
etwas erwärmte Mischung löffelweise in einen zwischen Kohl
zum Glühen erhitzten Tiegel ein. Sobald Alles eingetrag
Ganze im Fluss sich befindet, taucht man eine vorher sta
lange irdene Pfeife mit starkem Stiele mit dem Kopfe in di
und sucht mittelst derselben die Gemengtheile in möglichst v

…chselseitige Berührung zu bringen und so die Oxydation der fremden …mengungen und deren Uebergang in die alkalische und salzige Schlacke …veranlassen. Man lässt nach einiger Zeit das Ganze in dem Tiegel …kalten, zerschlägt dann den Tiegel und trennt das Metall von der auf…genden Salzmasse, oder man giesst den Tiegel in einen bereitstehenden …ernen Mörser oder Giesspuckel aus.

Eigenschaften des reinen Wismuths.

Das Wismuth hat eine charakteristische röthlichweisse Farbe, er…heint auch sehr häufig oberflächlich schön farbig angelaufen, von einem …rten Ueberzuge von Wismuthsuboxyd herrührend, was jedoch bei reinem …ismuth selten der Fall ist; es ist stark glänzend, zeigt ein ausgezeichnet …ystallinisch-blätteriges Gefüge, krystallisirt überhaupt sehr leicht in …mpfen Rhomboëdern mit trichterförmigen Vertiefungen und treppenför…gen Begrenzungen, ist spröde und leicht pulverisirbar, besitzt ein spec. …w. = 9,7 bis 9,8, schmilzt bei 264° C. und besitzt die merkwürdige …genschaft, den Schmelzpunkt anderer Metalle, besonders des Zinns und … Bleis, bedeutend zu erniedrigen, daher seine Anwendung zu den soge…nnten leichtflüssigen Metallgemischen (z. B. Newton's Metall: 8 Wis…th, 5 Blei und 3 Zinn schmilzt bei $94\frac{1}{2}$° C., Rose's Metall: 5 Wis…th, 3 Blei und 2 Zinn schmilzt bei $91\frac{2}{3}$° C. und bei Zusatz von Quecksilber bei 55° C.; Wood's Metall: 15 Wismuth, 8 Blei, 4 Zinn …d 3 Cadmium schmilzt bei 60° C.). Flüssiges Wismuth zeigt beim Er…rren ein ähnliches Verhalten wie Wasser, es dehnt sich aus, ebenso …ch die eben genannten Legirungen. Durch diese Eigenthümlichkeiten, …drigen Schmelzpunkt und Ausdehnung beim Erstarren, wird die nütz…he Anwendung dieser Legirungen zur Anfertigung von Clichés, Stereo…platten u. s. w. bedingt.

In schwacher Weissglühhitze kommt das Wismuth ins Sieden und …fert bei Luftabschluss Dämpfe, welche zu Blättchen erstarren, bei Luft…tritt aber sich entzünden und mit bläulicher Flamme zu gelbem Oxyd …brennen; es zersetzt weder kaltes, noch siedendes, noch auch säure…ltiges Wasser, wohl aber, wenn man in Weissglühhitze Wasserdämpfe …rüber strömen lässt. Am kräftigsten wird es durch Salpetersäure oxy…t, welche dadurch zum Theil zu Stickoxyd reducirt wird, während das …bildete Metalloxyd mit einem andern Theil unverändert gebliebener …lpetersäure zu aufgelöst bleibendem salpetersauren Wismuthoxyd sich …reinigt, woraus durch Auflösung von chlorfreiem Aetzkali oder Aetzna…n weisses Wismuthoxydhydrat ausgefällt wird, das bei gelinder Er…zung in blassgelbes Wismuthoxyd übergeht.

Verhalten der Wismuthsalze gegen Reagentien.

§ 352. Das Wismuthoxyd, BiO^3, ist dreisäuerig, d. h. nimmt in seinen …rmalverbindungen mit einbasischen Säuren 3 Aeq. von diesen letztern auf; es …det die Grundlage der Wismuthsauerstoffsalze, *Sales bismuthici*, welche bei …gefärbter Säure farblos sind, beim Glühen die Säure abgeben, wenn diese leicht …flüchtigbar ist, unter Zurücklassung von Wismuthoxyd, wofern die Säure oder …ren Zersetzungsproducte dabei nicht reducirend wirken. Mit kohlensaurem …tron auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, liefern sie ein oder mehrere …ch dem Erkalten spröde Metallkörner, während die Kohle sich mit einem An…ge von Wismuthoxyd beschlägt, der warm dunkelorangegelb, nach dem Erkal…n citrongelb und in dünnen Lagen bläulichweiss erscheint. Wird dieser Beschlag … der Reductionsflamme behandelt, so verschwindet er, ohne die äussere Flamme … färben, wodurch er sich von dem Bleioxydbeschlag unterscheidet, welcher …ter solchen Verhältnissen einen azurblauen Schimmer zeigt. Die Wismuthsalze

Verhalten der Wismuthsalze gegen Reagentien.

ebenso auch die concentrirte salpetersaure Wismuthoxydlösung, we grosses Uebermaass von freier Säure enthält, werden durch Wasser Wasser nimmt freie Säure auf, worin etwas von dem Salze gelöst ein basisches Salz zurückbleibt, welches die Mischung milchig mach grosse Menge Wasser muss aber hierbei vermieden werden, gegenfa ständen das basische Salz sich vollständig oder fast vollständig lös Weinsäure hebt die Trübung nicht auf (Unterschied vom Antimon bei nachherigem Zusatz von Kali- oder Natronlösung die trübe Mis klar werden. Fügt man zu der durch Wasser weiss getrübten Wism allmälig officinelle Salzsäure tropfenweis hinzu, so verschwindet die scheint aber sehr reichlich wieder, wenn die klare salzsaure Flüssig grossen Menge reinen Wassers vermischt wird; abermaliger Zusatz hebt die Trübung auf, abermaliges Verdünnen mit vielem Wasser r hervor. Dieses Verhalten ist für die Wismuthsalze ganz besonde stisch. — Enthält eine Wismuthoxydlösung einen so bedeutenden U Salpetersäure, dass beim allmäligen Zusatz von Wasser keine Trü so findet doch eine solche statt, wenn zu der stark verdünnten klar ein wenig Kochsalzlösung oder auch sehr wenig Chlorwasserstoffs wird. Der Niederschlag, basisches Chlorwismuth = $BiCl^3 2 BiO^3$, i oben erwähnt, in einem Uebermaass von Kochsalzlösung und eben säure löslich. Wird eine Auflösung von Wismuthoxyd in Salpetersäure verdunstet, der Rückstand dann mit starker Chlorwasserstoffsäure und die also gewonnene Lösung von Chlorwismuth mit starkem W setzt, so entsteht keine Ausscheidung von Chlorwismuth, welches löslich ist (Unterschied vom Blei). Weder eine verdünnte, noch ein Lösung von Wismuthoxyd in Salpetersäure wird durch Schwefels (weiterer Unterschied vom Blei), wohl aber durch officinelle Phos Schwefelwasserstoff veranlasst sowohl in sauren als auch in alkalisc lösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth, welc felammonium (Unterschied vom Schwefel-Arsen, -Zinn und -Antimo in einer Lösung von Kalium-Sulfhydrat unlöslich ist (Unterschied v quecksilber), löslich dagegen durch erwärmte mässig concentrirte (weiterer Unterschied vom Schwefelquecksilber), zu einer Flüssigkeit, Schwefelsäure nicht getrübt wird (Unterschied vom Blei). — Die W wird ferner gefällt durch eine Auflösung von Aetzkali; der weisse Wismuthoxydhydrat, wird durch einen Ueberschuss der Kalilösun (weiterer Unterschied vom Blei), noch bei nachherigem Zusatze v (Unterschied vom Cadmium) gelöst. Wird aber zu der verdünnte Mischung etwas Trauben- oder Milchzucker zugesetzt und das Ganze im Wasserbade digerirt, so wird das Wismuthoxyd zu Metall redu schwarzes Pulver sich am Boden des Gefässes ansammelt, während stehende Flüssigkeit braun gefärbt erscheint. — Durch Ammoniak muthlösungen ebenfalls ein weisser Niederschlag bewirkt, welcher i gem ätzenden und kohlensauren Ammoniak unlöslich ist (weitere vom Cadmium). — Aufgelöstes chromsaures Kali veranlasst in Wismuthoxydlösung einen gelben Niederschlag, basisch-chromsaures = $BiO^3 CrO^3$ (Unterschied vom Cadmium, welches nicht gefällt w durch Kalilösung (Unterschied vom Blei) und bei vorhandenem U chromsaurem Kali nicht durch verdünnte Salpetersäure (Unterschie gelöst wird. — Zink, Zinn, Cadmium, Blei, Eisen, Kupfer schlagen aus seinen Lösungen metallisch nieder, wogegen Quecksilber, Silb Platin aus Lösungen durch metallisches Wismuth ausgefällt werden. muthoxyd und an dessen Stelle auch das basische salpetersaure Sal Bereitung von Flüssen für die Glasmalerei und zum Auftragen des Vergolden von Porcellan benutzt.

Anderweitige Wismuthoxyde

Ausser dem Wismuthoxyd ist noch ein W i s m u t h o x y d u l, BiO, gen eines Gemisches aus Chlorwismuth und Zinnchlorür in überschüss als schwarzgraues krystallinisches Pulver sich ausscheidend, und ein s ä u r e (Wismuthhyperoxyd) = BiO^5 bekannt. Letztere entsteht, w sung von Wismuthoxyd in Salpetersäure mit überschüssiger Kalil und dann Chlorgas eingeleitet wird; es ist ein dunkelrothes Pulve

.. Wismuthoxyd in verschiedenen Verhältnissen verbunden verschiedene inter-..liäre Oxyde zweiter Ordnung.

Die quantitative Bestimmung des Wismuths geschieht in der Form von Wis-..thoxyd (BiO^3 = 232), oder von basisch-chromsauren Wismuthoxyd (BiO^3CrO^3 .. 282), oder als metallisches Wismuth nach geschehener Reduction mittelst Trau-..zucker und Alkali.

Pharmaceutisch wichtig sind:

1. Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

$4BiO^3 3NO^5 9HO = 1171.$

(*Bismuthum oxydatum nitricum praecipitatum. Bismuthum hydrico-nitricum. Nitras quadri-bismuthicus c. Aqua. Magisterium Bismuthi.*)

§ 353. Man giebt in eine passende Porcellanmensur $4^1/_2$ Th. reine offic. Sal-..tersäure von 1,18 spec. Gew., stellt einen durchlöcherten porcellanenen Trichter ..n solcher Weite und Tiefe in die Mensur, dass dessen Spitze 3—4 Zoll in die ..ure taucht, schüttet hierauf 1 Th. Wismuthmetall in groben Stücken in den ..richter und lässt das Ganze an einem Orte, wo die auftretenden salpeterigsauren ..ämpfe nicht lästig fallen, bis zur vollständigen oder fast vollständigen Auflösung ..s Metalls stehen. Die Auflösung selbst geht vor sich, indem das Metall auf ..osten eines Viertels der angewandten Salpetersäure sich in Oxyd verwandelt, ..elches von der übrigen Säure als normales salpetersaures Wismuthoxyd gelöst ..ird, während jener Antheil Säure, der die Oxydation des Metalls bewirkt hat, ..adurch zu Stickoxyd reducirt worden, das in die Luft entweicht, wo es sich durch ..auerstoffaufnahme in Untersalpetersäure umwandelt, nämlich: Wismuthniederschlag.

$$\overbrace{Bi}^{208} + \overbrace{4(NO^5 + Aq.)}^{864} = (BiO^3 3NO^5 + Aq.) + NO^2.$$

Der Ueberschuss an Salpetersäure ist nothwendig, um das entstandene nor-..male Wismuthsalz in dem Wasser, womit ursprünglich die Salpetersäure ver-..dünnt war, aufgelöst zu erhalten. Auch geht während des Auflösens ein Theil ..Salpetersäure durch Verdunstung verloren. — Bei Verarbeitung geringer Mengen ..on Wismuth, z. B. 2—4 Unzen, wägt man die Salpetersäure in einem geräu-..migen Setzkolben ab, und trägt das gepulverte Metall allmälig ein. Durch an-..fängliches gelindes Erwärmen kann die Einwirkung eingeleitet werden, welche ..ehr bald stürmisch vor sich geht, daher das spätere Eintragen des Metallpulvers ..ehutsam geschehen muss. Wismuth und Salpetersäure.

Man verdünnt hierauf die klare Lösung mit reinem Wasser, welches man in ..leinen Portionen unter jedesmaligem Umschütteln zusetzt, bis die hierbei sofort ..ntstehende weisse Trübung beim Umschütteln nicht mehr ganz vollständig ver-..schwindet, lässt absetzen, giesst dann in eine tarirte Porcellanschaale klar ab und ..ltrirt den letzten Antheil durch Fliesspapier oder ein wenig Schiessbaumwolle, ..omit man den Filtrirtricher lose verstopft. Die klare Flüssigkeit lässt man in ..er unbedeckten Porcellanschaale im Sandbade nach vorgängigem Zusatze von $^1/_4$ ..oder etwas mehr) Salpetersäure, als ursprünglich genommen worden, um die Ab-..scheidung basischen Salzes während des Verdunstens zu verhindern, sich so weit ..concentriren, bis die Flüssigkeit nur etwa noch das Dreifache oder etwas darüber ..om aufgelösten Wismuth beträgt, und darauf durch Erkalten krystallisiren. Die ..Krystalle, welche etwa das Doppelte vom verbrauchten Metalle betragen, sind was-..erhaltiges normales salpetersaures Wismuthoxyd = $BiO^3 3NO^5 9HO$. Sie werden ..n einen Trichter gethan, nach Abfluss der Mutterlauge mit wenigem salpetersäure-..haltigen Wasser abgespült, sodann in einem Porcellanmörser mit Ausguss mit ..em vierfachen Gewichte destillirten Wassers zu einem gleichmässigen Brei zer-..rieben, und dieser wird in ein Porcellangefäss oder grossen Setzkolben, worin die ..wanzigfache Menge vom Gewichte der Krystalle heisses Wasser enthalten ist, ..nter Umrühren oder Umschütteln eingetragen. Man lässt den fein krystallinisch-..schuppigen, blendendweissen Niederschlag absetzen (was sehr schnell stattfindet), Salpetersaures Wismuthoxyd und Wasser.

giesst die überstehende klare saure Flüssigkeit so vollständig als n
Bereitung und
anderes Gefäss über, übergiesst den Bodensatz von Neuem mit etw
fachen Volum einer Lösung von 1 Th. reinem salpetersaurem Amm
500 Th. reinem Wasser,*) schüttelt um, giesst endlich das Ganze a
tuch von gebleichter Leinwand (bei kleinen Mengen in ein doppelt
weissem Fliesspapier), lässt abtropfen, übergiesst noch einige Male
Lösung und zuletzt, nach dem Abtropfen dieser letztern, mit wenigen
ser. Man vertheilt endlich den ausgesüssten Niederschlag auf unglasi
ten und lässt ihn in mässiger Wärme vollkommen trocken werden.

**Das Auswaschen des Niederschlages mit einer verdünnten Lösung von
Ammoniumoxyd ist zuerst von Dr. J. Löwe empfohlen worden und gründet s
demselben gemachte Beobachtung, dass das betreffende basische salpetersaur
durch dieses Salz weder aufgelöst noch zersetzt wird. Derselbe hat ausserd
den, dass, wenn man das normale salpetersaure Salz ($BiO^3\,NO^5 + HO$) in einer P
mit heissem Wasser zersetzt, die ungetrennte Mischung im Wasserbade zur T
stet, den Rückstand von Neuem mit Wasser übergiesst, abermals verdunstet
2—3 mal wiederholt, bis der im Wasserbade getrocknete Rückstand nicht die g
von freier Säure mehr durch den Geruch erkennen lässt, man endlich eine
schöner weisser Farbe, lockerer Beschaffenheit und deutlich krystallinischer
welche in der Zusammensetzung ganz mit dem durch eine Lösung von salp
moniumoxyd ausgewaschenen Wismuthniederschlage übereinstimmt.**

Die Ausbeute an Wismuthniederschlag beträgt nahe halb soviel
brauchte feuchte krystallisirte Salz. Das Product ist vollkommen rei
zur Bereitung des letztern käufliches Metall benutzt worden ist. D
etwa vorhandene Arsen ist als arsenigsaures Wismuthoxyd beim V
ursprünglichen Lösung des Metalls mit Wasser niedergeschlagen wo
dern fremden Metalle (z. B. Kupfer, Nickel u. s. w.) sind in der von
len abgegossenen Mutterlauge zurückgeblieben. Wird die vom Nied
gegossene saure Flüssigkeit nachträglich mit reinem kohlensauren N
alkalischen Reaction versetzt, so fällt das darin zurückgebliebene
als basisches kohlensaures Salz (BiO^3, CO^2) nieder, welches als solch
oder durch eine mässige Erhitzung in reines Wismuthoxyd überge
kann. Die von den Krystallen abgegossene unreine (bei Anwendu
ungereinigten Metalls) saure Mutterlauge kann bis zu einer nächsten
bewahrt werden und mit der abermals gewonnenen ähnlichen Mutt
nigt concentrirt und dann nochmals krystallisiren gelassen werden.

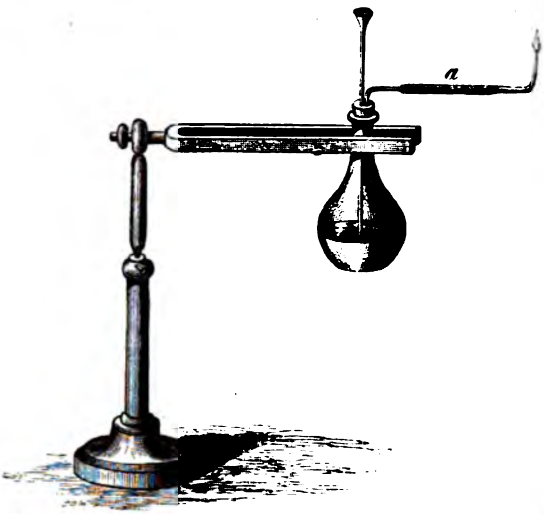
Eigenschaften des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds

Das basische salpetersaure Wismuthoxyd ist ein weisses,
skopischen atlasglänzenden, zarten krystallinischen Schuppen
Pulver, in 100 Th. 79,2 Wismuthoxyd, 13,8 Salpetersäure u
ser enthaltend, in Wasser unlöslich, wird aber durch Digestion
Wasser, besonders in der Wärme, in seiner Zusammensetzun
weniger verändert, röthet feuchtes Lackmuspapier, giebt mit mä
ter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure klare Lösun
durch Wasser sich trüben, besonders die letztere. Wird die
Lösung bis zur Trübung mit Wasser verdünnt und darauf
Salpetersäure bis zur Klärung zugefügt, so erleidet die Flüss
sie portionweise mit verdünnter Schwefelsäure, Höllensteinlösu
gelöstem salpetersauren Baryt geprüft wird, keine Fällung.
zum beginnenden Glühen erhitzt, giebt es Wasser, Salpeters
Zersetzungsproducte dieser letztern (Sauerstoffgas und Unters
dämpfe) ab und hinterlässt reines Oxyd, welches in stärkerer Hi
sich aber nur in sehr hoher Temperatur verflüchtigt.

*) Eine solche Lösung kann *ex tempore* bereitet werden, indem man 1
miakgeist mit offic. reiner Salpetersäure neutralisirt (man wird etwa 21 Th.
über bedürfen) und darauf nahehin 4000 Gewichtsth. destillirten Wassers zumi

Man erkennt den Wismuthniederschlag als solchen und rücksichtlich der Rein-
leicht an dessen eben beschriebenem Verhalten. Ueber die Prüfung eines käuf-
n nicht selbst bereiteten Präparats vgl. Die Prüfung chemischer Arz-
nittel, 1866, S. 67 u. ff., und ebendaselbst auch bezüglich der Prüfung auf
n, womit bei Anwendung ungereinigten Wismuths und nicht ausreichender
falt auch ein selbst bereiteter Wismuthniederschlag verunreinigt sein kann.
nicht minderer Sicherheit kann übrigens die Prüfung auf Arsen auch folgen-
massen ausgeführt werden: Man vermischt 25—30 Grane ($1^1/_2$—2 Grmm.) von
Präparate mit der 4fachen Menge wasserleeren kohlensauren Natrons, erhitzt
Mischung in einem Platintiegel über der Weingeist- oder Gaslampe bis zum
elzen, zieht nach dem Erkalten die Masse mit Wasser aus, filtrirt, versetzt
Filtrat behutsam mit doppelt so viel reiner Schwefelsäure, als man kohlen-
s Natron angewandt, erhitzt die Mischung bis zur Austreibung aller Salpeter-
, nimmt dann mit Wasser auf, trägt endlich die Lösung in den reines Zink
verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Apparat (Fig. 134) ein und prüft das
uf austretende Wasserstoffgas auf Arsengehalt, indem man es entzündet und
Porcellanscherben unmittelbar über die Flamme hält — bei Anwesenheit von
n entsteht ein schwarzer Fleck auf dem Porcellan. Der weitere Theil des Prüfung des Wismuthniederschlags auf Arsen.

Fig. 134.



usführungsrohres *a* ist lose mit etwas Baumwolle gefüllt, um etwa aufgespritzte
htigkeit zurückzuhalten. Ausserdem ist es auch zu empfehlen, den Kolben
kaltem Wasser zu umgeben, um die Gasentwickelung möglichst zu verlang-
n.

2. Baldriansaures Wismuthoxyd.

$3BiO^3 2\overline{Va} 4HO$ (Wittstein) = 918.

(Bismuthum oxydatum valerianicum.)

§ 354. 16 Gewichtstheile basisches salpetersaures Wismuthoxyd werden in
Porcellanschaale mit Ausguss mit reinem Wasser zu einem feinen dünnen
zerrieben, andererseits werden $4^1/_2$ Gewichtsth. dreifach-gewässerte Baldrian-
allmälig mit einer Auflösung von 6 Gewichtsth. krystallisirtem kohlensauren
on versetzt, und letztere Mischung hierauf der ersteren zugefügt. Man lässt
Ganze unter zuweiligem Umrühren eine Zeitlang in mässiger Wärme digeri-
darauf erkalten, sammelt sodann den Niederschlag in einem Filter, süsst das
andene salpetersaure Natron aus, breitet nach Abfluss aller Flüssigkeit das
r nebst Inhalt auf einen Dachziegel aus und lässt bei gelinder Wärme trocken Baldriansaures Wismuthoxyd.

werden. Die Ausbeute wird etwas wenig mehr betragen, als von d
sauren Verbindung verbraucht wurde.

Das basische baldriansaure Wismuthoxyd ist ein schwer Pulver von starkem Geruche nach Baldriansäure, im Wasser un allmäligem Zusatze von Salzsäure oder Salpetersäure zu dem Gemische unter Ausscheidung von öliger Baldriansäure sich Die eine und die andere Lösung wird durch verdünnte Schwefel getrübt, durch viel Wasser weiss, durch Schwefelwasserstoffwass gefällt. Die salzsaure Lösung darf Indiglösung nicht entfärben säure) und durch einen Tropfen aufgelösten Chlorbaryums ni werden (Schwefelsäure) und ebenso wenig die salpetersaure Lö einen Tropfen Höllensteinlösung (Salzsäure). Wird der Rest salzsauren als auch der salpetersauren Lösung zusammen mit v versetzt, dann abfiltrirt, das gesammte Filtrat hierauf durch Sc serstoffgas ausgefällt, abermals filtrirt und dieses Filtrat mit ko Natron übersättigt, so darf hierdurch keinerlei Fällung (Zinko Magnesia) entstehen.

50. Zinn.

$Sn = 59$.

Vorkommen und Gewinnung.

§ 355. Das Zinn, *Stannum (Jupiter)*, ist schon sehr lang obwohl sein Vorkommen ein ziemlich beschränktes ist, es au gediegen sich vorfindet. Die ergiebigsten Zinnminen sind die wall in England, ferner auf der Halbinsel Malacca und der I in Indien und die des sächsischen und böhmischen Erzgebirges. tigste Zinnerz ist der Zinnstein (Zinnoxyd durch unwesentlic gungen braun gefärbt); es wird zerkleinert, durch Waschen u men von fremden Gesteinen und Erzen möglichst befreit, dann oder Flammöfen mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen und nene Metall durch aussaigerndes Umschmelzen bei gelinder Hitz

Dessen Eigenschaften.

Das im Handel vorkommende Zinn ist niemals ganz rein, s mer durch einen grössern oder geringern Gehalt an fremden Met Kupfer, Arsen), welche beim Auflösen desselben mittelst Chlor säure in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurückbleiben, verunre reinsten ist das Malaccazinn und das englische Blockzinn; d Verunreingungen enthält das sächsische und das böhmische Berg misch reines Zinn erhält man durch Erhitzen von mittelst Sa bereitetem Zinnoxyd im Kohlentiegel.

Das reine Zinn hat eine fast silberweisse Farbe, ist weic schmeidig und lässt sich zu dünnen Blättern (Zinnfolie, Stanni zen. Dagegen ist es bei + 200° C. sehr spröde, kann sogar werden.

Zinnpulver wird zuweilen in der Medicin als *Anthelminthicum* benutz in diesem Zustande sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege werden. Auf trockenem Wege, indem man etwas über seinen Schme hitztes Zinn in eine aus zwei hohlen Halbkugeln bestehende sogenannt büchse, deren innere Wände mit Kreide ausgestrichen sind, giesst u zum Erkalten anhaltend schüttelt (*Stannum granulatum*). Auf nassem fein zertheiltes Zinn erhalten, wenn in eine mittelst Salzsäure gewon

ung Streifen von Zinkblech gelegt werden. Zink geht in Lösung über, während s Zinn in Gestalt eines weissgrauen krystallinischen Pulvers niederfällt (*Stannum talllicum praecipitatum*).

Eigenschaften.

Das Zinn knistert beim Biegen mit einem eigenthümlichen Laute (das hreien des Zinns) und riecht beim Reiben, besonders mit schweissigen ngern, etwas unangenehm. Das spec. Gew. ist = 7,3 (beim geschmolnen und langsam erkalteten etwas darüber), der Schmelzpunkt bei 228° C. s ist auch in der stärksten Hitze kaum flüchtig, wird es aber bei Lufttritt bis zur Weissglühhitze erhitzt, so verbrennt es mit blendendweism Lichte zu Zinnoxyd; bei niederer Temperatur bedeckt es sich mit nem grauweissen Pulver, welches hinweggeschoben sich immer wieder erеuet (Zinnasche, *Cinis Jovis*) und ein Gemenge von Oxyd und Metall ist. ei längerem Erhitzen geht es aber vollständig in Oxyd (SnO^2) über. Bei ewöhnlicher Temperatur wird das Zinn in feuchter Luft und in lufthaltiem Wasser nur sehr wenig verändert, daher auch seine Anwendung zur Anfertigung von Geräthen aller Art und zum Ueberziehen (Verzinnen) von leicht oxydirbaren Metallen (Kupfer, Eisen, Blei). Wird über rothglühendes Zinn Wasserdampf geleitet, so wird Wasserstoff entbunden und das Metall oxydirt. Mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung, veranlasst es ebenfalls die Zersetzung von Wasser, obwohl sehr langsam, und es entsteht unter Auftreten von Wasserstoffgas schwefelsaures Zinnoxydul. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Wärme sehr kräftig auf das Zinn ein; es entweicht schwefelige Säure, es wird Schwefel abgeschieden und entsteht ebenfalls Oxydulsalz, wofern das Zinn in Uebermaass vorhanden. Sehr verdünnte Salpetersäure löst das Zinn ohne Gasentwickelung auf, die Auflösung enthält salpetersaures Zinnoxydul und ausserdem salpetersaures Ammoniumoxyd, indem die Oxydation gleichzeitig auf Kosten der Säure und des Wassers vor sich geht, nämlich:

Zinn und Säuren.

$$8Sn + 10(NO^5 + Aq.) + 4HO = 8SnO\,NO^5 + NH^4O, NO^5 + Aq.$$

Mässig conc. Salpetersäure dagegen greift das Zinn mit grosser Heftigkeit an; es entsteht unter Entwickelung von Stickoxydgas unlösliches Zinnoxydhydrat, nämlich:

$$3Sn + 2(NO^5 4HO) = 3(SnO^2 + Aq.) + 2NO^2.$$

Die Flüssigkeit enthält ebenfalls etwas salpetersaures Ammoniumoxyd. Dieses Verhalten gegen Salpetersäure ist für das Zinn charakteristisch und kann zur Trennung desselben von vielen andere Metallen benutzt werden, welche von Salpetersäure oxydirt und gelöst werden, so z. B. Blei, womit das Zinn sehr häufig legirt vorkommt. Doch verhält sich Antimon in dieser Beziehung dem Zinn ähnlich, und nicht selten kommt Zinn mit diesem Metall legirt vor (vgl. § 451 b γ).

Ueber ausführliche Prüfung des Zinns auf fremde Metalle vgl.: Die Prüfung chemischer Arzneimittel etc., 1866, S. 214.

Verdünnte organische Säuren greifen das Zinn nur sehr wenig an; nur dann, wenn dieselben bei gleichzeitigem Luftzutritte längere Zeit damit in Berührung sind, wird etwas Zinnoxydul aufgelöst, welches jedoch nach längerer Zeit als schlammiges Zinnoxydhydrat sich niederschlägt. Aehnlich verhalten sich auch alkalische Flüssigkeiten.

§ 356. Das Zinn geht mit Sauerstoff theils mittelbar, theils unmittelbar drei verschiedene Verbindungen ein, nämlich: Zinnoxydul, Zinnsesquioxyd und Zinnoxyd.

stannosum), = SnO, wird am einfachs
...orür dargestellt (s. unten § 357). Es
...es schwarzes Pulver dar, welches an
...zen aber Feuer fängt und zu Zinnoxyd ve
... Verbindung mit Säuren die Zinnoxydulsalz
... ine sehr geringe Beständigkeit haben, in B
... aufnehmen und Zinnoxyd abscheiden.

...yd (*Oxydum sesquistannicum*), = Sn^2O^3, wir
...hydrat auf Zinnchlorürlösung erhalten; es ist
... säuer, wird im frisch gefällten Zustande von Sal
...innoxydulhydrat nicht der Fall ist. Es ist auch
...e Lösung giebt mit Goldchloridlösung Cassiuspu
...sich hierdurch von der ähnlichen Lösung des Oxyds.

...d (*Oxydum stannicum*), auch Zinnsäure genannt,
...schiedenen Modificationen, welche man als *a* Zinnoxy
...oxyd oder *b* Zinnsäure (Metazinnsäure) unterscheidet.
... wenn man Zinnchlorid mit viel Wasser vermischt un
...steht ein dicker voluminöser weisser Niederschlag vo
...es im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet di
...HO hat, geht aber schon bei gelindem Erwärmen, ohn
... Zinnoxyd über. Es ist in Salpetersäure, Salzsäure, verdü
...ständig löslich, scheidet sich aber beim Kochen der Lösun
...um so vollständiger, je weniger überschüssige Säure vorha
... Kalilauge löslich und diese Lösung hinterlässt beim Verdu
...ume über Schwefelsäure zinnsaures Kali in farblosen Kryst
...sche Säulen), von der Formel $KOSnO^2 3HO$. Natron giebt
...uch wird letzteres in der Kattundruckerei als Beizmittel (Prä
...und zu diesem Behufe gewöhnlich durch Kochen von Natronla
...und geraspeltem Zinn bereitet. Es wird hierbei das Blei metallisch
...Zinnoxyd oder die Metazinnsäure entsteht bei der Behandlung
...concentr. Salpetersäure. Der sich hierbei abscheidende weis
...2HO. Das Wasser geht beim Glühen fort, der Rückstand i
...chemische Verhalten anlangt, mit dem natürlich vorkommende
...Zinnoxyd (Zinnstein) identisch. Die hydratische Verbindung ist
...re vollkommen unlöslich; wird aber von Chlorwasserstoffsäure ge
...mit zuerst gekocht und hierauf mit Wasser versetzt wird. Diese
...Zusatz von Schwefelsäure alles *b* Zinnoxyd in Verbindung mit Schwef
...Niederschlag kann durch Behandlung mit kochendem Wasser alle S
...zogen werden. Dieselbe Verbindung ist auch in Kalilauge löslich; au
...n durch Weingeist das entstandene metazinnsaure Kali ausgefällt
...überschüssigen Kali getrennt werden. Es hat die Zusammensetzung K
Weber). Das geglühte und ebenso das natürliche Zinnoxyd sind auf
...n Säuren und Alkalien unlöslich, werden aber beim Schmelzen mit K
Silbertiegel in *a* Zinnoxyd oder *a* Zinnsäure übergeführt. Wird nach
die Masse mit Wasser behandelt, so nimmt dieses *a* zinnsaures Kali
Lösung weder durch Weingeist noch durch ein Uebermaass von Kali
wie beides mit dem *b* zinnsauren Kali der Fall ist. — Uebrigens w
oder Zinnsäure in allen Modificationen am schnellsten auf trockene
kannt, indem man etwas davon mit Soda, der etwas Borax oder Cya
gemischt ist, auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, die geschm
dann nebst den umgebenden Kohlentheichen in einem kleinen Acha
Wasser heftig drückend reibt und die Kohle abschlemmt. Es bleibe
glänzende Schüppchen zurück, welche, mit etwas Salzäure behandelt,
liefern, welche die in § 358 beschriebenen Reactionen zeigt.

§ 357. Von Chlorwasserstoffsäure wird Zinn unter Entwi
Wasserstoffgas als Zinnchlorür, SnCl, aufgenommen, wobei
fremden Metalle in Gestalt eines schwammigen schwarzen Pulv
bleiben, das Arsen aber als Arsenwasserstoff fortgeht. Die Auf
bei Anwendung von schwacher Säure (z. B. officinelle) und in

nur langsam, in der Wärme aber und bei Anwendung stärkerer Säure ziemlich energisch vor sich. Aus der durch Verdunsten conc. Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle von wasserhaltigem Zinnchlorür = SnCl2HO ab.

Zinnchlorür.

Das wasserhaltige krystallisirte Zinnchlorür wird behufs der Verwendung in der Färberei im Grossen dargestellt und kommt unter dem Namen Zinnsalz in den Handel. Es muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da es leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, sich hierdurch zum Theil in basisches Chlorid (Oxychlorid) verwandelt und sich dann nicht mehr klar in Wasser löst, und zuweilen sogar nicht in salzsäurehaltigem Wasser. — Eine Lösung von Zinnchlorür wird als Reagens benutzt und zu diesem Zwecke bereitet, indem man in einem eng- aber langhalsigen Setzkolben 1 Th. geraspeltes reines Zinn mit der änfachen Menge offic. reiner Chlorwasserstoffsäure übergiesst, den Kolben dann durch Aufsetzen eines Glastrichters lose verstopft und in das Sandbad setzt oder auf irgend eine andere Weise zunächst gelinde, dann stärker erwärmt. Wenn sich n erhöhter Wärme eine erhebliche Einwirkung nicht mehr wahrnehmen lässt, giesst man noch 4 Th. reines Wasser zu, lässt vollständig erkalten und filtrirt dann in das Aufnahmegefäss ab, welches demnächst mit einem gut schliessenden Glasstöpsel verschlossen wird.

Wird zu einer Zinnchlorürlösung eine Auflösung von Kalihydrat zugefügt, so entsteht ein weisser Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, das durch einen Ueberschuss von Kali gelöst wird. Beim Erwärmen dieser Lösung wird wasserleeres Zinnoxydul in Gestalt eines schwarzen oder schwarzbraunen Pulvers abgeschieden. Man erhält das Zinnoxydul krystallinisch, wenn die Zinnchlorürlösung mit etwas weniger Kalilauge, als zur Wiederauflösung des gefällten Hydrats erforderlich, versetzt und gekocht wird. Bei grossem Ueberschuss von Kali bildet sich leicht unter Abscheidung von metallischem Zinn Zinnoxydkali (zinnsaures Kali), und zwar tritt diese letztere Zersetzungsweise besonders leicht ein, wenn der alkalischen Mischung etwas weinsaures Alkali zugesetzt worden.

Verhalten der Zinnchlorür- und Zinnoxydullösung gegen Reagentien.

§ 358. Zinnchlorür- und Zinnoxydullösung verhalten sich gegen Reagentien gleich. Schwefelwasserstoff bringt darin einen dunkelschwarzbraunen (kaffeebraunen) Niederschlag von Zinnsulfür (SnS) hervor, welcher in farblosem Schwefelammonium unlöslich, von dunkelgelb gefärbtem aber zu schwefelzinnsaurem Schwefelammonium (Ammonium-Sulfostannat = NH^4S, SnS^2) gelöst wird; aus dieser Lösung fällt Salzsäure nun gelbes Zinnsulfid (SnS^2) nieder. Aetzendes und kohlensaures Ammoniak, ebenso kohlensaures Kali und Natron bringen weisse Niederschläge hervor, welche im Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslich sind, beim Erwärmen aber durch Uebergang in wasserleeres Oxydul schwarz werden. — Wird schwefelige Säure oder ein schwefeligsaures Alkali zu einer, übermässige Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung zugesetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von Schwefelzinn, dessen Abscheidung durch Erwärmen befördert wird ($6SnCl + 4HCl + 2SO^2 = 5SnCl^2 + SnS^2 + 4HO$). — Quecksilberchloridlösung (Aetzsublimat) erzeugt, wenn sie einer, überschüssige Salzsäure enthaltenden, Zinnchlorürlösung in Uebermaass zugesetzt wird, eine weisse Trübung durch Abscheidung von Quecksilberchlorür (Calomel); wird jedoch umgekehrt verfahren, also die Zinnchlorürlösung in Uebermaass angewandt, so geht der anfangs weisse Niederschlag in das Grau über, durch Reduction des Quecksilberchlorürs zu Metall. — Goldchloridlösung erzeugt in Zinnchlorürlösung auch bei grösster Verdünnung einen bräunlich-purpurfarbenen Niederschlag, welcher zuweilen sehr lange suspendirt bleibt, so dass die Mischung gleichsam homogen purpurfarbig erscheint. Etwas verdünnte Schwefelsäure befördert die Abscheidung. Der Niederschlag, unter dem Namen Cassiuspurpur bekannt, wird als eine Doppelverbindung aus zinnsaurem Goldoxydul und zinnsaurem Zinnoxydul angesehen (vergl. ausserdem Art. Gold). — Die Zinnchlorürlösung und die Zinnoxydulsalze gehören überhaupt zu den wirksamsten reducirenden Agentien. Sie fällen in Uebermaass angewandt Quecksilber, Silber und Platin metallisch aus den Lösungen ihrer Salze, scheiden

Selen aus den Lösungen der selenigen Säure ab, verwandeln Eisenox Eisenoxydullösung, bleichen fast alle Pflanzenfarben u. s. w.

Zinnchlorid.

§ 359. Wird durch eine Auflösung von Zinnchlorür Chl tet, so wird es absorbirt und ersteres in Zinnchlorid überge Verwandlung ist vollendet, sobald eine mittelst eines Glasstabe nommene Probe Goldchloridlösung unverändert lässt. Eine lösung wird auch erhalten, wenn zu einem in einer Porcellan wärmten Gemisch aus gleichviel Zinnchlorürlösung von 1,5 s und Salzsäure von 1,124 conc. Salpetersäure allmälig in kleine zugefügt wird, so lange noch ein Aufwallen stattfindet. Tr beim Zusatze der Salpetersäure nicht sogleich ein, so ist di noch nicht heiss genug. Zuletzt, wenn der Process sich der naht, tritt gewöhnlich eine stürmische Gasentwickelung (Stickga oxydulgas) ein, so dass die Flüssigkeit leicht übersteigt; man dies am besten durch Zugiessen von etwas kaltem Wasser, u die Mitte der Flüssigkeit. Wird eine conc. wässerige Zinnchlor einer Retorte der Destillation unterworfen, so entweicht Salzsäu dieser verdampft auch etwas Zinnchlorid, in der Retorte bl Zinnoxyd zurück. Mit conc. Schwefelsäure der Destillation ü geht bei einem gewissen Zeitpunkte wasserleeres Zinnchlorid ü

Wasserleeres Zinnchlorid.

Wasserleeres Zinnchlorid, *Chloretum stannicum*, = unmittelbar erhalten durch Destillation eines Gemisches aus feile und 5 Th. Quecksilberchlorid. Es ist eine sehr ätzen Flüssigkeit von 2,28 spec. Gew., raucht an der Luft stark (da here Name *Spiritus fumans Libavii*, nach dem Entdecker) und 120° C. In nicht vollkommen dicht schliessenden Gefässen zieht es Feuchtigkeit an und verwandelt sich allmälig in feste nisches Hydrat (*Butyrum Stanni*). Mit viel Wasser verdünnt u geht es in Salzsäure und *b* Zinnoxyd über, welches als Hydr scheidet (vgl. S. 602).

§ 360. Die wässerige Zinnchloridlösung und ebenso die Lösung oxyd in Säuren verhalten sich Reagentien gegenüber gleich. Aetzka anlasst einen weissen Niederschlag von Zinnoxydhydrat, welches du Zusatz von Aetzkalilösung gelöst wird; bei abermals vermehrtem Zusa kalilösung wird das entstandene zinnsaure Kali in Folge seiner durch schuss an Aetzkali verminderten Löslichkeit theilweis abgeschieden u sigkeit trübt sich von Neuem, wird aber durch Wasserzusatz wieder die alkalische Zinnoxydlösung mit Chlorammonium versetzt, so wird Zinnoxyd fast vollständig abgeschieden (Unterschied von der alkali und Antimonsäurelösung). Aetzammoniak fällt aus der Lösung des *a* Zinnoxydhydrat nieder, welches in überschüssigem Ammoniak wen — Schwefelwasserstoff veranlasst in Zinnchloridlösung wie in der *a* Zinnoxyd in Säuren einen blassgelben Niederschlag (Unterschied v Zink-, Mangan-, Eisen-, Uran-, Kobalt- und Nickellösungen, welche Verhältnissen nicht gefällt werden). Der Niederschlag, hydratisches SnS^2 + Aq., wird von Aetzammoniakflüssigkeit schwierig, von kohl nicht aufgenommen (Unterschied von Schwefelarsen), von Schwefelam sigkeit dagegen leicht gelöst (Unterschied von Schwefelcadmium), und erwärmter Chlorwasserstoffsäure unter Ueberführung in Schwefelwa Zinnchlorid (weiterer Unterschied vom Schwefelarsen, welches von stoffsäure nicht zersetzt wird). Die salzsaure Lösung enthält somit ab chlorid, und metallisches Zink, in Form eines Blechstreifens, scheidet tallisches Zinn ab in Gestalt eines schwammigen schweren Pulvers, Salzsäure behandelt zu Zinnchlorür sich löst, das nun durch Schwef

hwarzbraun gefällt wird. Das gelbe Schwefelzinn wird auch von Kalilauge aufnommen unter Bildung von zwei Salzen, nämlich eines Sauerstoffsalzes und eines hwefelsalzes ($3SnS^2 + 3KO$ in Wasser $= 2(KS, SnS^2) + KOSnO^2$ in Wasser). ie also das Zinnoxyd als Sauerstoffsäure sich verhält, so das Zinnsulfid als Sulfoure. Lässt man durch eine dunkelroth glühende Porcellanröhre gleichzeitig hwefelwasserstoffgas und Dämpfe von Zinnchlorid strömen, so scheidet sich waserfreies Schwefelzinn in Gestalt von glänzenden goldgelben Krystallblättern ab. s wird in dieser Gestalt Musivgold (*Aurum musivum s. mosaicum*) genannt, zum ronciren von Holz benutzt, auch zu diesem Zwecke in Fabriken, jedoch auf anerweitigem Wege, dargestellt. Es unterscheidet sich vom gefällten Schwefelzinn usser im äusseren Ansehen noch durch eine grössere Widerstandsfähigkeit chemischen Agentien gegenüber. Es wird durch Salzsäure und durch Salpetersäure icht zersetzt, von heissem Königswasser aber zu Schwefelsäure und Zinnoxyd oxydirt. Cyankalium mit dem einen und dem andern Schwefelzinn geschmolzen, reducirt daraus kein metallisches Zinn, geht auch nicht in Rhodankalium über. — Wird eine saure Zinnchloridlösung bis zum Sieden erhitzt und während dem aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron allmälig zugesetzt, so wird nur Schwefel gefällt und alles Zinn bleibt gelöst (weiterer Unterschied von Arsen und Antimon, welche unter ähnlichen Verhältnissen als Schwefelmetalle abgeschieden werden).

Die quantitative Bestimmung des Zinns bei chemischen Analysen ist nicht selten mit Schwierigkeiten verbunden. Mehrentheils wird endgiltig das Zinn in Oxyd, $= SnO^2 = 75$, übergeführt, dessen Gewicht durch 1,271 getheilt die entsprechende Menge metallischen Zinns kennen lehrt.

51. Wolfram.

Wo = 92.

§ 361. 1781 unterwarf Scheele das unter dem Namen Tungstein (Schwerstein) zwar schon lange bekannte, aber seiner Zusammensetzung nach noch nicht gründlich erforschte Fossil einer Untersuchung und erkannte es als eine Verbindung von Kalk mit einer neuen Säure, welche er Tungsteinsäure nannte. 1783 entdeckten zwei spanische Chemiker, die Brüder d'Elhujart, dass diese Säure auch mit Eisen- und Manganoxydul verbunden den wesentlichen Bestandtheil noch eines andern Minerals, des Wolframs (*Spuma lupi* bei Agricola), ausmache, auch gelang es denselben, daraus eine neue metallische Grundlage abzuscheiden, welcher sie den Namen Wolframmetall (*Wolframium*) gaben. Von andern Chemikern wurde es zum Andenken an den ersten Entdecker des sauren Oxyds Scheel, *Scheelium*, genannt. Wolfram.

Das durch Erhitzen von Wolframsäure in einem Strome von Wasserstoffgas gewonnene Wolframmetall stellt ein dichtes, dunkelgraues Pulver dar, welches nur durch die heftigste Hitze zusammengeschmolzen werden kann und in solchem Zustande die Farbe und den Glanz des Eisens besitzt. Es ist sehr hart und spröde, besitzt ein spec. Gew. = 17 bis 17,5. An der Luft erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, oxydirt sich aber beim Glühen zu Wolframsäure, zersetzt auch unter solchen Verhältnissen das Wasser. Die an sich unlösliche Wolframsäure, WoO^3, bildet mit den Alkalien im engeren Sinne in Wasser lösliche Salze (Unterschied von der Titansäure), in deren Lösungen Mineralsäuren weisse Niederschläge veranlassen, welche von einem Uebermaass der Säure, ausser von Phosphorsäure, nicht gelöst werden (Unterschied von der Molybdänsäure). Wird aber in die saure Mischung oder Lösung, bei Phosphorsäure, eine Stange Zink getaucht, so erhält man eine schöne blaue Färbung durch Bildung von wolframsaurem Wolframoxyd. Nur bei Salpetersäure tritt diese Erscheinung nicht ein. Durch Schwefelwasserstoff werden wolframsaure Alkalien in wolframschwefelige Schwefelsalze verwandelt, eine Fällung tritt nicht ein; setzt man aber eine Säure zu, so entsteht ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram. Von Phosphorsalz wird die Wolframsäure in der äusseren Flamme zu einem klaren, farblosen Glase aufgelöst, das bei einem bedeutenden Zusatz der Säure gelb erscheint; in der inneren Flamme wird das Glas rein blau, wenn aber etwas Eisen vorhan-

den, so wird es blutroth; durch einen kleinen Zusatz von Zinn wird d Reaction beseitigt, und nur bei bedeutendem Eisengehalt das Blau geändert.

52. Molybdän.

Mo = 46.

Molybdän.

§ 362. Als Scheele 1778 die eigenthümliche Art des Wasserl *bago*), welche man gegenwärtig Molybdänglanz (Schwefelmolybd nennt, untersuchte, entdeckte er die Molybdänsäure, aus welcher einig ter der schwedische Chemiker Hjelm eine eigenthümliche metallisch abschied, der er den Namen Molybdän beilegte, welcher von dem Worte μολυβδαινα abgeleitet ist, womit in früherer Zeit sehr versch ralien von ähnlichem äusseren Ansehen und in späterer Zeit fast a der Graphit bezeichnet wurde. Das sogenannte Gelbbleierz, das gegen rentheils angewandte Material zur Darstellung anderer Molybdänverbi steht im Wesentlichen aus molybdänsaurem Bleioxyd ($PbO\,MoO^3$).

Das durch Erhitzen reinen Molybdänoxyds in einem Strome trock stoffgases bei Weissglühhitze gewonnene Metall ist ein graues Pulv beim Drücken metallglänzend wird, aber auch bei der Schmelzhitze noch nicht zusammensintert und noch weniger schmilzt. Letzteres w erreicht, als es in einem Kohlentiegel, der in einen Kalktiegel eingese Hilfe des Knallgasgebläses bis zum Schmelzpunkt des Rhodiums e (Debray); doch enthielt der so gewonnene Regulus 4 — 5 % Kohle selbe hatte ein spec. Gew. = 8,6, war weiss, silberähnlich glänzend, härtesten Stahl nicht angegriffen. Bei gewöhnlicher Temperatur erlei verförmige Metall keine Veränderung, bei Glühhitze nimmt es Sauers verwandelt sich zunächst in braunes Oxyd (MoO^2), dann in blaues Oxyd saures Molybdänoxyd) und endlich unter Erglimmen in Molybdänsä Es zersetzt weder heisses, noch säurehaltiges Wasser, wohl aber Wasserdämpfe. Es wird von Salzsäure, Flusssäure und verdünnter S nicht angegriffen; von Salpetersäure wird es schnell zu Molybdänsäure aufgelöst.

Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure bildet sich auch, und dies ist die gewöhnliche weise, durch Erhitzen von fein zertheiltem Molybdänglanz im Luftstr weiss, krystallisirbar, schmelzbar, verflüchtigbar, in Wasser wenig, in Alkalien löslich. In der salzsauren Lösung erzeugt Schwefelwasser eine blaue Färbung, bei weiterem Zusatze aber gleichzeitig einen bra schlag von Schwefelmolybdän; die über demselben stehende Flüssigk grün gefärbt. In der alkalischen Lösung entsteht kein Niederschlag, keit färbt sich aber goldgelb oder gelbbraun, und erst beim Zusat säure entsteht ein Niederschlag. Taucht man in die salzsaure Lösung dänsäure einen Zinkstab, so färbt sich die Flüssigkeit erst blau, dar zuletzt schwarzbraun. Die blaue Flüssigkeit enthält molybdänsaure oxyd, die braune Molybdänoxydul (MoO). Wird die Lösung eines mol Salzes mit einer Lösung von 1 Th. Eisenvitriol in 20 Th. Wasser un 5—6 Th. Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, so entsteht ebenfall dung von molybdänsaurem Molybdänoxyd ($MoO^2\,4MoO^3$) eine korn Färbung (Unterschied von Wolframsäure), die aus ihren Lösungen d als saures Salz weiss gefällt wird. — Gallustinctur, der Lösung eine sauren Alkali's zugesetzt, veranlasst eine blutrothe Färbung, und auf Salzsäure entsteht ein blutrother Niederschlag. — In Phosphorsalz w lybdänsäure auf Platindraht in der äusseren Flamme zu einem klare löst, das in der Wärme grünlich ist, beim Erkalten aber fast farbl der inneren Flamme wird die Perle schwarzgrün, nach der Abkühlung

Molybdänsaures Ammoniumoxyd.

§ 363. Von Molybdänsäuresalzen ist in neuerer Zeit das moly Ammoniumoxyd als ein sehr charakteristisches und höchst empfin gens für Phosphorsäure in die analytische Chemie eingeführt worden. es zu diesem Zwecke am einfachsten nach der Methode von Brunne

reibt Molybdänglanz mit ungefähr seinem gleichen Volum groben, mit Salzsäure gut gewaschenen Quarzsandes in einer Achatschaale zu mässig feinem Pulver, giebt dieses auf eine flache Platinschaale oder Platinblech (in Ermangelung auch Eisenblech), und erhitzt es über einer guten Weingeist- oder Gaslampe unter öfterem Umrühren zum Glühen und unterhält dieses, bis das Gemenge eine citrongelbe, nach dem Erkalten weissliche Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Ammoniakflüssigkeit ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat stellt nun das gewünschte Reagens dar. Will man jedoch das Salz in fester Form haben, so lässt man die Flüssigkeit verdunsten, nimmt den Rückstand mit concentrirtem Salmiakgeist auf, filtrirt und versetzt das Filtrat mit starkem Weingeiste so lange, als dadurch noch eine Trübung eintritt. Der krystallinische Niederschlag ist neutrales molybdänsaures Ammoniumoxyd, $AmO\,MoO^3$. Lässt man die Lösung, anstatt sie mit Weingeist auszufällen, in gelinder Wärme verdunsten, so entstehen luftbeständige säulenförmige Krystalle, welche ein Doppelsalz sind aus 2- und 3-fach-molybdänsaurem Ammoniumoxyd. — Wenn man zu einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak tropfenweise Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure zufügt, so entsteht anfangs eine weisse Trübung (Molybdänsäure), welche bei weiterem Säurezusatze wieder verschwindet, und die Flüssigkeit erscheint klar und farblos, wofern das Reagens frei von jeder Spur Phosphorsäure ist. Setzt man aber zu der klaren farblosen sauren Mischung eine kleine Portion eines Phosphorsäuresalzes zu und erwärmt, so färbt sich die Mischung gelb und es entsteht ein citrongelber Niederschlag, der, nach Untersuchung von Seligsohn, in 100 Th. 90,744 Molybdänsäure, 3,142 Phosphorsäure, 3,570 Ammoniumoxyd und 2,544 Wasser enthält, und für dessen rationelle Zusammensetzung er die Formel $2(3\,AmO, PO^5)\,15(HO\,4\,MoO^3)$ aufstellt (vgl. S. 157).

53. Antimon.

Sb = 120,3.

§ 364. Das **Antimon** oder **Spiessglanzmetall** (*Stibium s. Antimonium*) ist im metallischen Zustande erst seit dem 15. Jahrhundert bekannt und es geschieht desselben zuerst Erwähnung in den Schriften des Benedictinermönches **Basilius Valentinus**, welcher um diese Zeit im St. Peterskloster zu Erfurt lebte. Das wichtigste und häufigste Antimonerz, das **Spiessglanz-** (wegen seiner spiessig-krystallinischen Beschaffenheit) oder **Grauspiessglanzerz** (eine Verbindung von Antimon und Schwefel) war schon in den ältesten Zeiten unter den Namen *σειμμι*, *στιβι* bekannt, wovon auch der gegenwärtige systematische Name *Stibium* hergekommen ist. Die Ableitung des Namens Antimon, welcher zuerst von B. **Valentinus** gebraucht wird, ist unbekannt. Das Antimon kommt im Mineralreiche theils gediegen, obwohl nicht häufig, theils vererzt vor, und zwar durch Sauerstoff im Weissspiessglanzerz (antimonige Säure) und im Rothspiessglanzerz (Antimonoxysulfuret), und durch Schwefel, und zwar am häufigsten, sowohl für sich allein, wie in dem schon erwähnten Grauspiessglanzerz, als auch mit andern Schwefelmetallen verbunden, so mit Schwefelblei in den verschiedenen Arten des Schwarzspiessglanzerzes (Zinkenit, Jamesonit, Plagionit, Bournonit), mit Schwefelkupfer im Kupferantimonglanz, mit Schwefeleisen im Berthierit, mit Schwefelsilber im Sprödglaserz u. s. w. Zur Gewinnung des Metalls dient besonders das Grauspiessglanzerz. Es wird durch Erhitzen des Gesteins, worin es sich eingewachsen findet, in Saigertöpfen ausgeschmolzen und unter dem Namen *Antimonium crudum* in den Handel gebracht. Behufs der Abscheidung des Metalls werden zwei verschiedene Methoden befolgt. Das fein gepulverte Schwefelantimon wird an der Luft erhitzt (geröstet), bis der Schwefel ver-

Antimonmetall.

Dessen Vorkommen

und Gewinnung.

. . 'tetail oxydirt ist, worauf das oxydirte M
. . ne und Pottasche in mässiger Glühhitze red
. . antimon wird unmittelbar mit Eisen niedergeschn
. . . sen entsteht und metallisches Antimon abgeschi
. . . Metall führt im Handel gewöhnlich den Namen
. . er kurzweg *Regulus*. Die Entschwefelung findet
. . nmelzen des Schwefelantimons mit andern Metallen,
. . . Silber, statt, in allen Fällen enthält aber der g
. . ar oder weniger von dem Reductionsmittel, und wur
. . nals durch die sich hierauf beziehenden Beiwörter *ma*
. . *. . minus, venereus, lunaris* u. s. w. unterschieden.

. . im Handel vorkommende Antimonmetall (es wird in grosser M
. . . von der Buchdruckertypen verwandt) ist selten rein, sondern
. . . oder weniger arsen-, eisen- und bleihaltig. Das Arsen erkennt ma
. . . knoblauchgeruche beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre; d
. . . am besten auf nassem Wege durch Auflösen von etwa 30 Gr. ode
. . . zerriebenen Metalls in reiner Salzsäure unter allmäligem Zutröpfeln
. . . säure, nachheriges Verdampfen der überschüssigen Säure und Erkal
. . . bei Vorhandensein von Blei, platte nadelförmige Krystalle von Chl
. . scheiden, und Versetzen der klar abgegossenen Lösung zunächst mi
. . moniak und darauf mit gelber Schwefelammoniumflüssigkeit in Ueberm
. . hierbei entstehende Schwefelantimon löst sich mit Hinterlassung de
. . schwarzen Schwefelmetalle auf. Blei- und eisenfreies Antimon gewinnt
durch Umschmelzen des käuflichen unreinen Metalles mit $^1/_{12}$ — $^1/_8$ Schwe
wobei die genannten Metalle mit Schwefel verbunden in das Schwefelant
gehen, wovon eine verhältnissmässige Menge reducirt wird. Arsen läss
auf diese Weise nicht beseitigen.

Chemisch reines Antimonmetall gewinnt man, wenn nöthig, am zw
sten durch Reduction von Algarothpulver (vgl. § 366). Man mischt
diesem genau mit 5 Th. wasserleerem kohlensauren Natron, 5 Th. w
Kochsalz und $2^1/_2$ Th. Kohlenpulver, füllt mit dieser Mischung einen
Tiegel voll, bedeckt diesen mit einem Deckel und erhitzt ihn in eine
allmälig bis zum starken Glühen. In dem Maasse, als die Masse in
schmilzt und sich senkt, kann man noch mehr von dieser letztern nach
es ist daher nicht nothwendig, gleich von vornherein einen Tiegel
Grösse zu nehmen, als zur unmittelbaren Aufnahme der ganzen zu b
Mischung erforderlich. Sobald die gesammte Mischung im feurigen Fl
findet, giesst man dieselbe in einen Giesspuckel oder eisernen Pille
Nach dem Erkalten trennt man durch Hammerschläge den Regul
Schlacke. Derselbe kann natriumhaltig sein. Man pulvert ihn, misc
. . Algarothpulver oder Antimonsäure oder auch antimonsaurem Kali
Mischung in demselben oder einem neuen Tiegel unter einer Decke v
bis zum Schmelzen, und verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehend
liche Schlacken kann man aufbewahren und bei einer neuen Reduc
Kochsalz verwenden.

Das reine Antimon ist vollkommen metallglänzend, fast zin
ausgezeichnet krystallinischem Gefüge, einem spec. Gew. =
spröde und leicht zu pulvern, in schwacher Glühhitze (425° C
bar, in hoher Temperatur flüchtig. Das Aequiv. ist nach
suchungen von R. Schneider = 120,3 (früher 129), ausgedrück
(zuweilen auch Sb oder Sb^2, in welchen Fällen dem Zeichen Sb
60,15 zukommt), doch ist ein dem Verhältnisse SbO (oder SbO
entsprechendes Oxyd noch nicht dargestellt worden, sondern
zur Zeit nur die der phosphorigen und der Phosphorsäure ents
Verbindungen, nämlich antimonige Säure = SbO^3 und

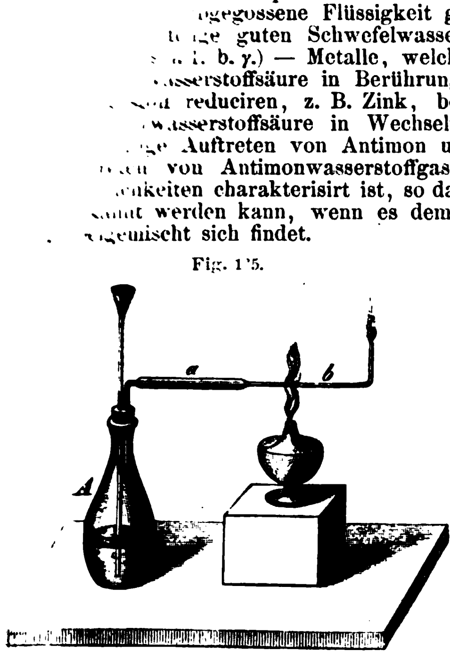
ure SbO^5 (oder SbO^3 oder Sb^2O^3 und SbO^5 oder Sb^2O^5). — An der ft bis zum Schmelzen und Glühen erhitzt, so z. B. auf der Kohle vor n Löthrohre, entzündet sich das Antimon, glüht, auch nachdem man blasen aufgehört, fort und verbrennt zu antimoniger Säure, die als isser geruchloser Rauch sich verflüchtigt und rund um die glühende obe herum krystallinisch sich niederschlägt, auch auf der Kohle in iter Entfernung von der Probe einen weissen Beschlag absetzt, welcher m Daraufblasen mit der Spitze der Löthrohrflamme nicht gelb wird. timon, welches fremde Metalle enthält, deren Oxyde nicht flüchtig sind sen, Zinn, Kupfer, Blei), schmilzt schwieriger und verlöscht auch beim fhören des Blasens sehr bald. Verhalten des Antimons beim Erhitzen.

Antimon zersetzt Wasser erst in hoher Temperatur und wird hierbei antimoniger Säure oxydirt; dasselbe geschieht auch, wenn es fein gevert mit mässig concentrirter Salpetersäure digerirt oder mit concentr. wefelsäure erhitzt wird. Das gebildete Oxyd wird aber von der anvandten Säure nicht gelöst (Unterschied von Wismuth), wohl aber durch e Auflösung von Weinsäure. Von wässeriger Chlorwasserstoffsäure wird ulvertes Antimon auch in der Wärme kaum angegriffen, obwohl Schwefelimon dadurch zersetzt und zu Antimonchlorür gelöst wird. Das beste ungsmittel für Antimonmetall ist Chlorwasserstoffsäure unter allmäligem atze von Salpetersäure. gegen Säuren.

§ 365. Wird die in der zuletzt erwähnten Weise gewonnene Antimonlösung hträglich noch mit etwas Antimonpulver digerirt, so dass etwas von letzterem elöst bleibt, so enthält die abgegossene klare Flüssigkeit Antimonchlorür oder imoniges Chlorid ($SbCl^3$) in salzsaurer Lösung. Sie wird beim Verdünnen mit sser milchig durch Abscheidung von Antimonoxychlorür (Algarothpulver § 366); insäure hebt die Trübung wieder auf (Unterschied von Chlorwismuth), Schwefelserstoff bringt in der klaren Lösung einen orangerothen Niederschlag hervor, dies ist besonders für Antimon charakteristisch, da kein anderes Metall unter chen Umständen durch Schwefelwasserstoff mit ähnlicher Farbe dauernd niederchlagen wird. Der Niederschlag, hydratisches Schwefelantimon, ist in einer lösung von officinellem kohlensauren Ammoniak fast unlöslich, in einer Aufng von zweifach-kohlensaurem Alkali ganz unlöslich (Unterschied vom entechenden Arsenniederschlag), leicht löslich dagegen in Schwefelammoniumflüssigt und auch leicht zersetzbar durch erwärmte Chlorwasserstoffsäure (weiterer erschied vom entsprechenden Schwefelarsenniederschlag, welcher durch erwärm- Chlorwasserstoff nicht zersetzt und daher auch nicht gelöst wird). Derselbe, r viel dunkler rothe, Niederschlag von Schwefelantimon wird auch hervorgecht, wenn zu einer erwärmten salzsauren Antimonlösung eine Auflösung von erschwefeligsaurem Natron allmälig zugefügt wird, wobei allerdings ein zu sser Ueberschuss von Salzsäure vermieden werden muss. — Aetzkali und Aetz ronlauge bringen in der Antimonchlorürlösung einen voluminösen weissen derschlag hervor, welcher durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder ist wird; Höllensteinlösung fällt dann solche Lösung schwarz (Silberoxydul, ches bei nachherigem Zusatz von Aetzammoniak nicht verschwindet); Schwefelserstoff und ebenso Schwefelammonium dagegen lassen die alkalische Lösung etrübt (Unterschied von Zink und Blei.) — Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, muth, Kupfer fällen aus der salzsäurehaltigen Antimonchlorürlösung das Anon als ein schwarzes Pulver metallisch nieder (am besten bedient man sich zu her Ausfällung des Antimons in metallischem Zustande eines Streifen reinen ns). Taucht man in eine starkverdünnte salzsäurehaltige Antimonlösung, welche r frei ist von Salpetersäure, einen Streifen zusammengerollten Platinblechs und auf einen Zinkstab innerhalb des letzteren, so überzieht sich die Platinfläche bald r nach kurzer Zeit mit einer Schicht reducirten Antimons, welche je nach der ingeren oder grösseren Menge des letzteren braun, braunschwarz bis schwarz cheint. Diese Reaction, auf welche zuerst Fresenius aufmerksam gemacht, Verhalten der Chlorantimonlösung gegen Reagentien.

... harakteristisch und empfindlich ... Antimon (2 Milligramme ... nuten zum Vorschein. Der Ueberzug ... zteres nach Entfernung der Flüssigkeit ... Reine officinelle Salzsäure löst ihn ... kalte noch in der Wärme auf, wohl aber wen ... Tropfen Iodtinctur zugesetzt wird. Die ... ngegossene Flüssigkeit giebt nun beim Vermis... guten Schwefelwasserstoffwassers die deutl... b. γ.) — Metalle, welche mit einer Auflösung ... asserstoffsäure in Berührung gleichzeitig mit dem ... reduciren, z. B. Zink, bedingen, wenn sie mit ... asserstoffsäure in Wechselwirkung gebracht werd... Auftreten von Antimon und Wasserstoff, und in ... von Antimonwasserstoffgas, welches durch gewiss... nkeiten charakterisirt ist, so dass die Gegenwart desselben ... nnt werden kann, wenn es dem Wasserstoffgas nur in s... gemischt sich findet.

Fig. 135.



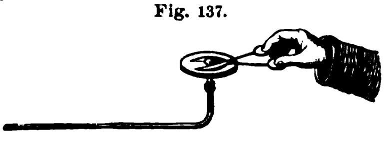
Lässt man nämlich antim... haltiges Wasserstoffgas durch ... feinen Spitze ausgezogene Glas... 135) strömen und erhitzt, sobald ... sphärische Luft entwichen, den ... Theil (b) der Glasröhre durch ei... setzte Weingeistlampe bis zum ... wird an dieser Stelle das durch... Antimonwasserstoffgas zersetzt ... stoff und Metall, welches ... an der erhitzten Stelle in Gest... metallischglänzenden Ueberzugs ... lagert. Um der Röhre grössere ... zu verleihen und auch die erhitzte... rungspunkte zu vermehren, kann m... massiven Glasstab, welcher das In... Röhre jedoch nicht ganz ausfüllt, ... einschieben. In den weitern Thei... man etwas Baumwolle ein, um die Feuchtigkeit zurückzuhalten. — Zündet man das ... feinen Spitze ausströmende Gas, so brennt es mit grünlicher Flamme (bei reinem ... stoffgase ist eine solche Färbung nicht wahrzunehmen). Hält man eine Porcellanpl...

Fig. 136.



flaches Porcellanschälchen oder den Deckel eine... tiegels dicht über die Flamme (Fig. 136), so da... dadurch niedergedrückt wird, so entsteht an ... ein grauschwarzer Ueberzug von metallischem ... welcher beim Uebergiessen mit etwas Chlornatr... keit nicht hinweggenommen wird (reines Wass... giebt keinen solchen Fleck, wohl aber arse... Wasserstoffgas; der Flecken besteht in letzterem Falle aus metallischem Arsen und ... Chlornatronflüssigkeit sehr leicht hinweggenommen). Betropft man den Antimon... soviel Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht, dass er eben von der Säure völlig b... und bläst, während die Unterlage von unten gelinde erwärmt wird, so stark au... Fleck befeuchtende Säure, dass dieselbe ohne zu kochen verdampft, so verschw... Fleck und es bleibt ein weisser Anflug zurück, welcher zum grössten Theil aus an... Säure besteht, die beim Betropfen mit einer ammoniakalischen Lösung von salpe... Silberoxyd einen dunkelschwarzen Fleck von Silberoxydul erzeugt (bestand der Fl... gen aus Arsen, so erhält man durch dieselbe Behandlung einen gelben Niederschla...

Fig. 137.



senigsaurem Silberoxyd oder einen br... von arsensaurem Silberoxyd, je nach... zuvor die Säure kürzere oder längere ... den Fleck einwirken liess). Bunsen. — ... das Porcellan nicht unmittelbar in die... sondern etwas oberhalb der Flamme des...

Fig. 137), so lagert sich nicht unverbranntes, sondern verbranntes Antimon
Säure darauf ab, welche nach vorgängigem Befeuchten mit Chlorwasser-
Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser leicht an dem entstehenden orange
schlage, und ebenso auch in der vorbeschriebenen Weise mittelst ammoniakali
Lösung erkannt werden kann. — Lässt man das antimonwasserstoffhaltige Was-
durch eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd strömen (was mittelst
flüssigen Apparats [S. 148. Fig. 68] leicht mit dem vorhergehenden Versuche ver-
den kann), so wird aller Antimonwasserstoff zersetzt und das Antimon vollständig
Silber niedergeschlagen, während, wenn dem Antimonwasserstoffgase Arsenwasser-
zeugt war, alles Arsen als arsenige Säure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.
Antimonsilberniederschlag mit einer Lösung von Weinsäure zum Sieden gebracht,
das Antimon aufgenommen und kann in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff
den (A. W. Hoffmann).

nutzt dieses Auftreten von antimonwasserstoffhaltigem Wasserstoffgase und dessen
riebenes Verhalten wesentlich bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Er-
on Antimon in Flüssigkeiten, welche wegen anderweitigen fremden Einmengungen
ittelbar mit den geeigneten Reagentien geprüft werden können.

Quantitative Bestimmung des Antimons.

Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Antimon als Schwefelantimon
t und dieses durch Oxydation mittelst stärkster Salpetersäure und nach-
Glühen, oder unmittelbar durch Glühen mit der 30fachen Menge reinen
beroxyds in einem Porcellantiegel in antimonsaure antimonige Säure
SbO^5) übergeführt, welche Verbindung beim Glühen an der Luft weder
noch zersetzbar ist (vgl. Bunsen in v. Liebig's Ann. B. 106. S. 3.).

Antimon bildet mit Sauerstoff, mit Chlor und mit Schwefel verbunden
Grundlage mehrerer pharmaceutisch-wichtigen Präparate, welche im
Folgenden näher besprochen werden sollen.

1. Antimon und Sauerstoff.

Antimon-Sauerstoffverbindungen.

Wir kennen zur Zeit, wie schon oben erwähnt, zwei bestimmte Ver-
ungen von Antimon mit Sauerstoff, welche die Namen antimonige
re, $= SbO^3$ (gleichbedeutend mit Antimonoxyd), und Antimon-
re, $= SbO^5$, erhalten haben, ferner eine Verbindung dieser beiden
r einander, also antimonsaure antimonige Säure, nämlich
SbO^5. Von den älteren Chemikern wurde dieser Körper als eine
tständige mittlere Oxydationsstufe $= SbO^4$ betrachtet und antimonige
e genannt; derselbe besitzt keinerlei brechenerregende Wirksamkeit,
daher von der zuerst genannten antimonigen Säure, welche den we-
ch wirksamen Bestandtheil des Brechweinsteins bildet, wohl unter-
den werden.

a. Antimonige Säure.

$SbO^3 = 144{,}3.$

(*Acidum stibiosum s. Oxydum stibicum*, *Stibium oxydatum Ph. Bor.*)

Antimonige Säure, auch Antimonoxyd genannt.

§ 366. Die antimonige Säure wird fertig gebildet im Mineralreiche
troffen und wird von den Mineralogen Weissspiessglanzerz und
Antimonblüthe genannt, doch werden in Bezug auf Krystallform
Varietäten davon unterschieden, nämlich tesserales (Senarmontit) und
tisches (Valentinit) Weissspiessglanzerz. Künstlich wird die anti-
e Säure dargestellt a. auf trockenem Wege durch Verbrennen von
on bei beschränktem Luftzutritt, wo dieselbe in Form von silber-

glänzenden Nadeln (*Flores Antimonii argentei*) auftritt, und menschmelzen von durch Rösten von Schwefelantimon gewon saurer antimoniger Säure mit Schwefelantimon (9 SbO⁴ + + 10 SbO³), wobei die entstandene antimonige Säure eine d glasige Masse (*Vitrum Antimonii*) darstellt; b. auf nassem Behandlung von sehr fein gepulvertem Antimon mit mäss Salpetersäure in der Wärme (*Stibium oxydatum griseum Ph.* und durch Einwirkung von Wasser auf antimoniges Chlorid (A Die letztere Gewinnungsweise ist wohl die in pharmaceuti torien fast ausschliesslich übliche und wird folgendermaasse

Gewinnung von antimoniger Säure auf nassem Wege. Eine beliebige Menge von einer salzsauren Lösung von antim oder sogenannter flüssiger Spiessglanzbutter (*Stibium chloratum s* wird in einem passenden Gefässe mit der 15fachen Menge heissen ge vermischt. Unter Wasserzersetzung geht das antimonige Chlorid stoff und antimonige Säure über ($SbCl^3 + 3HO = 3HCl + SbO$ einer gewissen Menge (etwa 10 %) unzersetzt gebliebenen Chloran den, in Gestalt eines Anfangs voluminösen amorphen weissen Nied ausscheidet, aber bald in ein schweres krystallinisches Pulver (ehe *garothi* und auch *Mercurius Vitae* genannt) übergeht. Man lässt a die überstehende saure Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensat Wasser, lässt wieder absetzen und giesst abermals ab. Nach dem ration noch 1—2mal mit Anwendung von destillirtem Wasser wird der Niederschlag in eine Porcellanschaale gebracht, diese a bad gesetzt und behutsam unter Umrühren mit einem Porcellansp einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron zugefügt, bis eine lische Reaction eintritt. Unter Aufbrausen wird das rückständige C und das Natron in Chlornatrium verwandelt. Die dadurch chlor antimonige Säure wird endlich in derselben Schaale wiederholt mit ausgesüsst und getrocknet.

Eigenschaften und chemisches Verhalten der antimonigen Säure. § 367. Die sublimirte antimonige Säure (*Flores Ant* farblose glänzende Krystalle, und zwar prismatische Nadeln Oktaëdern untermengt. Das auf nassem Wege gewonnene ein mehr oder weniger rein weisses krystallinisches Pulver, w auch nach sehr langem Auswaschen noch Spuren von Natro Sie ist geruch- und fast geschmacklos, ohne Wirkung auf fe muspapier, besteht in 100 Th. aus 83,4 Antimon und 16, schmilzt in der Wärme ziemlich leicht zu einer gelbliche (wesentlicher Unterschied von der älteren antimonigen Säur monsauren antimonigen Säure und der Antimonsäure, welche nich die beim Erkalten weiss und krystallinisch wird. Geschieht d bei Abschluss der Luft, so kann sie vollständig verflüchtigt zenden Krystallen sublimirt erhalten werden. Bei Luftzutritt wandelt sie sich durch Sauerstoffaufnahme theilweise in anti timonige Säure. Sie ist in Wasser, Essig- und Salpetersäure geringer Menge, in Lösungen von Weinsäure und weinsauren gegen reichlich löslich. Durch Salzsäure wird sie in antimon verwandelt und als solches von der überschüssigen wässerige löst. Wird diese Lösung zunächst mit Wasser, zu welchem Weinsäure zugesetzt hat, damit keine Trübung eintrete, und einer Lösung von Iodkalium, welches frei ist von iodsaurem K so bleibt die Mischung ungefärbt, ist aber Antimonsäure glei handen, so färbt sich das Gemisch durch Ausscheidung vo ...er bräunlich gelb, was darauf beruht, dass ein de

entsprechendes Antimoniodid nicht existirt, das in der Lösung ent-
e Antimonchlorid folglich mit dem Iodkalium in Chlorkalium, anti-
es Iodid und freies Iod sich umsetzt (nämlich: $SbCl^5 + 5KI =$
$+ SbI^3 + 2I$). — Fügt man zu erwärmter verdünnter Kali- oder
nlösung antimonige Säure zu, so wird sie leicht su einer klaren Flüs-
t gelöst, worin Schwefelwasserstoff keine (Unterschied von einer al-
hen Blei- und Zinkoxydlösung), eine Auflösung von salpetersaurem
oxyd dagegen sogleich eine tiefschwarze Fällung (Silberoxydul) ver-
t, welche durch Aetzammoniak nicht verschwindet. — Aetzammoniak-
keit löst antimonige Säure nicht auf, übergiesst man aber dieselbe
iner verdünnten ammoniakalischen Lösung von Höllenstein und er-
t gelinde, so entsteht ebenfalls schwarzes Silberoxydul, und die an-
ige Säure ist, wie im Vorhergehenden, ganz oder zum Theil in An-
säure übergegangen. — Antimonige Säure und das entsprechende
efelantimon (antimoniges Sulfid) lassen sich in allen Verhältnissen
mmenschmelzen, ohne irgend eine wechselseitige Zersetzung zu erlei-
Das Geschmolzene erstarrt beim Erkalten zu einem rothen Glase
um Antimonii), dessen Farbe um so dunkler ausfällt, jemehr Schwefel-
non zugesetzt worden ist. Enthielt die antimonige Säure Antimonsäure, *Vitrum Antimonii.*
ird diese hierbei unter Bildung von schwefeliger Säure, welche gas-
g entweicht, zu antimoniger Säure reducirt ($2SbS^3 + 9SbO^5 =$
$^2 + 11SbO^3$), welches mit dem etwa noch vorhandenen Schwefel-
on zusammenschmilzt. Man benutzt, wie schon oben angedeutet,
s Verhalten um im Grossen die durch Rösten von Schwefelantimon
er Luft gewonnene Spiessglanzasche (*Cinis Antimonii*), welche im We- *Cinis Antimonii.*
chen aus antimonsaurer antimoniger Säure und unzersetztem Schwefel-
on besteht, in antimonige Säure überzuführen. Der etwaige Rück-
ler also gewonnenen antimonigen Säure an Schwefelantimon ist bei
endung derselben zur Fabrikation von Brechweinstein ohne Nachtheil,
es bleibt bei der Digestion des fein gepulverten Spiessglanzglases
Weinstein und Wasser ungelöst zurück.

n erkennt die antimonige Säure als solche und rücksichtlich ihrer Reinheit, *Erkennung und Prüfung der antimonigen Säure.*
ie nicht selbst bereitet wurde, leicht an dem Zusammentreffen der obigen
nisse. Die Abwesenheit von Arsen ergiebt sich, wenn man etwas davon
ckenem kohlensauren Natron gemischt auf der Kohle mittelst des Löthrohrs
— die antimonige Säure wird reducirt und liefert Metallkugeln, welche,
e sie glühen, einen weissen Rauch ausstossen, dabei aber keinen knob-
tigen Geruch wahrnehmen lassen, was bei einem arsenhaltigen Präparate
l ist.

b. Antimonsäure.

$SbO^5 = 160{,}3.$

(Acidum stibicum.)

368. Die **Antimonsäure** existirt, wie zuerst **Frémy** nachge- *Antimonsäure.*
, ähnlich wie die Zinnsäure, in zwei verschiedenen Modificationen,
man als **gewöhnliche Antimonsäure** oder Antimonsäure
thin, und **Metantimonsäure** unterscheidet. Die erstere entsteht
wirkung von concentrirter Salpetersäure oder von officineller Sal-
re mit einem Zusatze von Salzsäure auf feingepulvertes Antimon
Wärme oder durch Schmelzen von Antimonmetall mit Salpeter,

die letztere durch Zersetzung von Antimonchlorid ($SbCl^5$)
oder durch Schmelzen von Antimonsäure oder antimonsa
Kalihydrat im Silbertiegel, oder endlich durch Zersetzung
von Goldschwefel in Kalilauge durch Kupferoxydhydrat.
säure ist 1basisch, die Metantimonsäure ist 2basisch.
Lösung von metantimonsaurem Kali fällt die Lösung von
durch Erzeugung von sehr wenig löslichem metantimonsa
die wässerige Lösung von antimonsaurem Kali zeigt dieses V
daher auch die Anwendung des metantimonsauren Kali's al
Natronsalze.

Darstellung von Antimonsäure mittelst Salpetersäure,

Bereitung von gewöhnlicher Antimonsäure, 1. mitt
säure: man übergiesst in einer Porcellanschaale höchst feingepul
metall mit der 6fachen Menge officineller Salpetersäure, erwärmt
mit einem Porcellanspatel, fügt dabei von Zeit zu Zeit ein weni
bis alles graue Metallpulver verschwunden, und setzt das Erwärm
Entfernung aller überschüssigen Salpetersäure. Der Rückstand is
geht bei mässiger Erhitzung in wasserleere Säure über.

mittelst Salpeter.

2. mittelst Salpeter: 1 Theil feingepulvertes Antimonmeta
bis 3 Th. salpetersaurem Kali innig gemischt, die Mischung etwa
nun löffelweise in einen zwischen Kohlen bis zum starken Glühen
schen Schmelztiegel eingetragen, wobei man nach jedesmaligem I
Portion den Tiegel bedeckt und die nächste Portion nicht eher n
als bis alles Graue verschwunden. Nachdem die ganze zur Verarbei
Quantität des Gemisches eingetragen worden, wofern nämlich der
zu fassen vermag, wird der Tiegel bedeckt, ganz mit Kohlen um
den Ofen der Dom aufgesetzt, damit das Ganze nachträglich noch
einer hohen Temperatur ausgesetzt bleibe. Sobald die Kohlen
sind, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und entleert den teig
Hilfe eines eisernen Spatels in einen trockenen blanken eisernen I
kaltete Masse, im Wesentlichen ein Gemeng aus antimonsaurem I
saurem Kali und unzersetztem Salpeter, führte ehemals den Name
waschener schweisstreibender Spiessglanz (*Antimonium di*
ablutum). Wird nun diese Masse in einem Porcellanmörser mit Au
weise mit Wasser fein zerrieben, der Brei in einen Topf abgego
gelassen, darauf die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers abg
Operation nach Aufgiesen von frischem Wasser noch einige Male w
Niederschlag endlich auf ein Seihetuch von weisser Leinwand gebra
Abtropfen aller Flüssigkeit noch einige Male durch Aufgiessen von
ausgesüsst und endlich auf unglasirten Thonplatten in mässiger Wär
so bleibt als Rückstand saures antimonsaures Kali (KO 2Sb
bourt), *Kali stibicum Ph. bor. ed. VI.*, welches ehemals den Nam
diaphoreticum ablutum führte. Es ist, zerrieben, ein weisses geruc
wird beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs blassg
schwierig, giebt weisse Dämpfe und endlich Metallkugeln, welche
Glühens ebenfalls einen weissen Rauch ausstossen und nach dem
spröde zeigen. Mit einem Zusatze von kohlensaurem Natron geht
noch viel leichter vor sich (in Betreff einer weiteren Prüfung dieses
obsoleten Präparats vgl. die Prüfung chemischer Arznein
S. 153).

Antimonium diaphoreticum.

Die beim Auswaschen des antimonsauren Kali's erhaltene Auswaschflü
salpetersaures und salpetrigsaures Kali und ausserdem etwas metantimonsau
sich auch beim Zusatze einer Säure daraus rothgelbe salpetrigsaure Dämpfe
ein weisser Niederschlag von hydratischer Metantimonsäure entsteht. Der du
bis zur Trockne gewonnene Salzrückstand war früher unter dem Namen *N*
Kali nitricum stibiatum officinell.

Nitrum stibiatum

Wird das Auswaschen des rohen antimonsauren Kali's wenige
gesetzt und der Rückstand, nachdem das salpetrigsaure Salz entfernt
blanken eisernen Kessel längere Zeit mit reinem Wasser gekocht, unte

atze des verkochten Wassers, so geht dasselbe zum grossen Theil in Lösung r. Es bleibt nur eine verhältnissmässig geringe Menge eines übersauren Salzes ick, gemengt mit den Oxyden der Metalle, womit das angewandte Antimon nreinigt gewesen war, wenn ursprünglich nicht ganz reines Metall benutzt rde. Das etwa vorhanden gewesene Arsen dagegen ist als arsensaures Kali den anfänglichen Auswaschflüssigkeiten, somit auch in das *Nitrum stibiatum*, rgegangen. Wird die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit abgegossen l im Wasserbade verdunstet, so bleibt eine gummige Masse zurück, welche an Luft vollends ausgetrocknet die Zusammensetzung $KO SbO^5 5HO$ hat. Wird ch die Flüssigkeit ein Kohlensäuregasstrom geleitet, so fällt das oben erwähnte re Salz ($KO 2SbO^5 + 6HO$) in vollkommen reinem Zustande nieder. Verdünnte wefelsäure oder Salpetersäure im Uebermaass angewandt, scheiden reines Anonsäurehydrat ab, welches im lufttrockenen Zustande 5 Aequivalente Wasser hält, wovon bei mässiger Erwärmung $^4/_5$ entweichen. Es führte in dieser ise gewonnen ehemals den Namen *Materia perlata Kerkringii*.

Eigenschaften und chemisches Verhalten des Antimonsäurehydrats.

§ 369. Das **Antimonsäurehydrat** ist ein blendend weisses Pulver, ne Geruch und Geschmack, obwohl feuchtes Lackmusspapier röthend, ebt in schwacher Glühhitze das Hydratwasser ab und wird in wasserie Säure übergeführt, welche eine hellcitrongelbe Farbe besitzt; bei rkerem Erhitzen kekrt die weisse Farbe zurück, indem die Antimonure unter Abgabe von $^1/_5$ ihres Sauerstoffs zu antimonsaurer antimonir Säure (antimonige Säure der älteren Chemiker) reducirt wird, welche nn keine weitere Veränderung erleidet. Durch Schwefelsäure und Salttersäure wird die Antimonsäure nicht gelöst, wohl aber durch Salzsäure der Wärme, doch weit schwieriger als antimonige Säure. Die Lösung ohne Wirkung auf Goldchlorid (Unterschied von der entsprechenden sung der antimonigen Säure, welche metallisches Gold abscheidet), rbt sich beim Zusatze von mit Salzsäure versetzter und dabei ungefärbt bliebener Iodkaliumlösung gelb, dann gelbbraun durch abgeschiedenes d (weiterer Unterschied von der mittelst antimoniger Säure gewonnenen sung). Schwefelwasserstoff bringt darin, wie in der Lösung der antionigen Säure, einen orangegelben Niederschlag hervor, nur etwas langmer, besonders wenn die Lösung sehr verdünnt ist. Auflösungen von zendem und kohlensaurem Kali lösen nur wenig davon auf; Salmiakgeist nmt nichts auf. In Wasser vertheilter Weinstein mit Antimonsäureydrat digerirt, löst es zu einer trüben Flüssigkeit auf, welche beim Verunsten eine trübe gelbliche Masse zurücklässt, während dagegen antimonaure antimonige Säure unter gleichen Verhältnissen zunächst Brechweinein liefert. — Mit fein gepulvertem metallischen Antimon und ebenso it Schwefelantimon gemischt und erhitzt, wird die Antimonsäure zu anoniger Säure reducirt, nämlich $3SbO^5 + 2Sb = 5SbO^3$ und $9SbO^5$ $+ 2SbS^3 = 11SbO^3 + 6SO^2$, welche schmilzt und dann zu einer glaen Masse erstarrt. Aehnlich verhält sich auch die antimonsaure antinige Säure (vgl. § 366).

Ueberführung der Antimonsäure in antimonsaure antimonige Säure und in antimonige Säure.

§ 370. **Bereitung von Metantimonsäure 1. mittelst Antimonlorids**: Man stellt zu diesem Behufe eine Auflösung von Antimonchlorid in sseriger Salzsäure dar, indem man ein Gemisch aus 5 Gewichtstheilen flüssigem timonigen Chlorid von 1,35—1,40 spec. Gew. (*Stibium chloratum solutum*) und 2 wichtstheilen roher concentrirter Salzsäure in einem geräumigen Kolben mit chem Boden oder in einer Porcellanschaale unter einem gut ziehenden Schornin oder in freier Luft erwärmt und daraut rohe concentrirte Salpetersäure in inen Portionen zufügt, so lange als noch Aufbrausen und Entwickelung von petrigen Dämpfen stattfindet, oder man leitet in die Lösung des antimonigen lorids Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Goldchloridlösung rea-

girt. Die auf die eine oder die andere Art gewonnene Lösung von An
Metaantimonsäure. wird unter Umrühren mit dem 20fachen Gewichte gemeinen Wasser
wobei unter Wasserzersetzung Chlorwasserstoff und Antimonsäureh
+ 5HO = 5HCl + SbO^5 + Aq.) entstehen. Letzteres scheidet sic
eines voluminösen blendendweissen amorphen Niederschlages aus, v
dicht und krystallinisch wird. Man lässt absetzen, giesst die überst
sigkeit ab, giesst frisches Wasser auf, lässt abermals absetzen, gies
und wiederholt diese Operation noch einige Male. Endlich wird der
auf einem Seihetuche gesammelt und so lange ausgesüsst, bis das
Wasser nicht mehr auf Silberlösung reagirt. Man lässt dann au
Thonplatten trocknen. Das trockene Präparat ist Metantimonsä
$2HO,SbO^5$.

2. Mittelst gewöhnlicher Antimonsäure. Wird Antimo
wie man es durch Behandlung von Antimonmetall mit Salpetersäur
Salzsäure enthält, oder auch antimonsaures Kali mit der dreifachen
hydrat im Silbertiegel geschmolzen, so ist hierdurch die Antimons
antimonsäure übergeführt worden, und die geschmolzene Masse wird
fast vollständig aufgenommen. Beim langsamen Abdampfen scheidet
in warzigen, leicht zerfliesslichen Krystallen aus, wovon die sta
Mutterlauge abgegossen wird. Die Lösung erzeugt in Lösungen von
eine körnige krystallinische Fällung und unterscheidet sich hierdurc
vom gummösen antimonsauren Kali. Dasselbe Salz kann auch

3. mittelst Goldschwefels dargestellt werden: Man verd
officinelle Aetzkalilösung mit 4 Th. Wasser, erwärmt etwas und t
Goldschwefel (Antimonsulfid) ein, so lange es unter Entfärbung aufge
Es entstehen durch partiellen Wechseltausch der Bestandtheile des
und des Antimonsulfids zwei Salze, sauerstoffantimonsaures Kali u
antimonsaures Schwefelkalium

(18KO in Wasser + $8SbS^5$ = $5(3KS, SbS^5)$ + $3(KO, SbO^5)$ in
welche beide in der Lösung verbleiben. Indem man nun zu dieser,
noch heiss ist, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat zufügt, bis eine ab
Probe in verdünnter Bleizuckerlösung nicht ferner mehr eine farb
eine rein weisse Trübung hervorruft, wird das Kupferoxyd in Schwe
das Schwefelsalz in Sauerstoffsalz übergeführt. Ist dieser Zeitpunkt
wird vom Schwefelkupfer abfiltrirt. Das Filtrat ist eine Lösung
monsaurem Kali und überschüssigem Kali, welches letztere wie im Vo
entfernt werden kann. Die reine Lösung giebt, wie erwähnt, bei
bringen mit Auflösungen von Natronsalzen, namentlich von salpeters
phor- und borsaurem Natron, sowie von Chlornatrium, wenn auch
sogleich, doch bei längerem Stehen, einen anfangs flockigen, dann kö
nischen Niederschlag, der zum Theil sich fest an die Wände des G
Dieser Niederschlag ist saures metantimonsaures Natron = NaO
6HO, und auf dessen Bildung beruht eben die Anwendung einer in der
anderen Weise bereiteten Lösung von metantimonsaurem Kali als Re
tronsalze in Lösungen, welche durch aufgelöstes kohlensaures Kali
erleiden oder, wenn eine solche eintritt, vorgängig durch letzteres i
ausgefällt und dann wieder klar filtrirt worden sind.

Erkennung der Antimonsäuren. § 371. Die Metantimonsäure und die Antimonsäure verhalten
Wärme und ebenso beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthroh
mit Soda vollkommen gleich und können im Allgemeinen an diesen
leicht erkannt werden. Für sich erhitzt, wird die weisse Probe anfa
dem das Hydratwasser entweicht), dann wieder weiss (durch Ueberf
timonsaure antimonige Säure), schmilzt nicht, giebt auch keine Metall
bedeckt sich in der Reductionsflamme die Kohle um die Probe heru
weissen Beschlage. Mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und
geglüht, färbt sich die Probe schmutzig dunkelgrün, verhält sich da
ren Beziehungen einigermaassen dem Zinkoxyd ähnlich. — Mit Soda
den dagegen die Antimonsäuren leicht zu Metall reducirt, welche

[...]teren Verhalten leicht als Antimon erkannt werden kann. Mit Anwendung [...] Cyankalium geht die Reduction noch viel leichter vor sich, doch erhält man [...] metallisches Sublimat, wenn der Versuch im Glaskölbchen mit Cyankalium [...] Magnesit (um die Schmelzung zu verhindern) ausgeführt wird, es sei denn, [...] das Präparat arsenhaltig war. — Um das eine oder das andere Präparat [...] antimonige Säure zu prüfen, zerreibt man etwas davon mit Wasser zu einem [...]chigen Tropfen, den man auf einem Porcellanscherben eintrocknet und dann [...] ammoniakalischer Silberlösung übergiesst und gelinde erwärmt — bei Vor[...]densein von antimoniger Säure entsteht ein dunkelschwarzer Flecken (R. Bun[...]). — Wird etwas von der einen oder der andern Antimonsäure in einem [...]ertiegel mit der 3- bis 4fachen Menge Kalihydrat geschmolzen, die erkaltete [...]sse dann in Wasser gelöst und Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelam[...]nium zugefügt, so entsteht keinerlei Fällung (Abwesenheit von Blei- und [...]koxyd). Bei nachherigem Zusatze einer Säure entsteht ein orangefarbener [...]derschlag. Prüfung auf antimonige Säure.

Wird antimonsaure antimonige Säure, sogenanntes Antimonweiss, in gleicher [...]ise behandelt, und die Erhitzung nicht länger unterhalten, als gerade zur [...]melzung erforderlich war, die erkaltete Masse hierauf mit Wasser aufgenom[...]n und Höllensteinlösung zugefügt, so ensteht ein schwarzer Niederschlag, wel[...]r durch Aetzammoniak nicht verschwindet. Dieser Nachweis von antimoniger [...]ure kann aber fehlschlagen wenn die Schmelzung beim Zutritte der Luft längere [...]t angedauert hat, in Folge des vollständigen Ueberganges der antimonigen [...]ure in Antimonsäure.

c. Weinsaures Antimonoxyd-Kali.

$KOSbO^3, \bar{T} + HO$ oder $KOSbO^3, C^8H^4O^{10} + HO = 332{,}5.$

(Brechweinstein, Antimonweinstein. *Tartarus emeticus s. stibiatus, Stibio-Kali tartaricum, Tartras stibioso-kalicus.*

§ 372. Der Brechweinstein enthält als wesentlich wirksamen Be[...]ndtheil antimonige Säure, welche aber darin der Weinsäure gegenüber [...] Base sich verhält, daher auch die Benennnng **weinsaures Anti[...]onoxyd-Kali**. In pharmaceutischen Laboratorien bereitet man denselben [...] zweckmässigsten mit Anwendung von reiner aus Algarothpulver dar[...]stellten antimonigen Säure und verfährt dabei folgendermaassen: Bereitung von Brechweinstein.

Man erwärmt in einer Porcellanschaale von angemessener Grösse im Dampf[...]er Sandbade oder über freiem Feuer, wenn die Schaale umstrickt ist, 60 Th. [...]stillirtes Wasser bis nahe zum Sieden oder in letzterem Falle bis zum Sieden [...]d trägt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem Porcellanspatel eine [...]nige Mischung aus 5 Theilen von der erwähnten antimonigen Säure und 6 Th. [...]lkfreiem gereinigten Weinstein allmälig ein. Die Auflösung geht ziemlich rasch [...]r sich. Nachdem die ganze Mischung eingetragen, wird mit dem Erwärmen [...]d Umrühren noch eine Zeitlang fortgefahren, unter zuweiligem Ersatze des [...]rdunsteten Wassers durch Zugiessen von heissem Wasser, und darauf die Flüs[...]gkeit heiss filtrirt, wobei man die Vorsicht gebraucht, den Filtrirapparat vorher [...] erwärmen und das zum Auffangen des Filtrats bestimmte Gefäss in heisses [...]asser zu stellen, damit, so lange die Filtration dauert, keine Krystalle sich [...]scheiden. Sobald alle Flüssigkeit abgeflossen ist, wird die Schaale und das [...]lter mit etwas heissem Wasser nachgespült, darauf die erstere gereinigt, das [...]sammte heisse Filtrat hineingegossen, im Dampf- oder Sandbade so weit ver[...]nstet, bis eine Salzhaut sich zu bilden beginnt, oder bis ungefähr nur noch $^2/_3$ [...]n der ursprünglich genommenen Wassermenge übrig ist, und dann die Schaale [...]bst Inhalt an einem kühlen Orte langsam erkalten gelassen. Nach 12—24 Stun[...]n wird die Flüssigkeit von den abgeschiedenen Krystallen abgegossen, letztere [...]rden herausgenommen, die Mutterlauge wird in die Schaale zurückgegeben, [...]rdunstet und abermals zum Krystallisiren hingestellt. Die gesammten Krystalle [...]erden hierauf in einem Trichter, dessen untere Oeffnung lose verschlossen ist,

durch Uebergiessen mit einer geringen Menge reinen kalten Wassers nach dem Abtropfen aller Flüssigkeit auf weissem Fliesspapier in ga Wärme trocknen gelassen und als solche aufbewahrt oder durch Z einem Porcellanmörser unter zuweiligem Besprengen mit wenig We lästiges und schädliches Stauben zu vermeiden, in das feinste Pulver

Die Verwandelung in ein gleichmässig feines Pulver, was bei der V desselben zur Bereitung der Brechweinsteinsalbe im Interesse des Kr wichtig ist, kann übrigens auch auf die Art bequemer und sicherer be werden, dass man die Krystalle, ohne sie zu trocknen, in der dreifa heissen Wassers löst und diese Lösung in das 2—3fache Volum tificirten Weingeistes langsam und unter Umschütteln giesst. Der Bre fällt sogleich als blendendweisses Pulver nieder, welches in einem Fi melt und nach Abfluss des Weingeistes auf Fliesspapier ausgebreitet getrocknet wird. Aus dem weingeistigen Filtrate kann durch Abde einem Glaskolben im Wasserbade der Weingeist wieder gewonnen we

§ 373. Der Brechweinstein stellt entweder glänzende, durchscheinende, zuweilen aber auch porcellanartig matte u scheinbar tetraëdrische Krystalle (2gliedrig hemiëdrisch), oder ei weisses Pulver dar. Er enthält in 100 Theilen 14,195 Kali, timonige Säure, 39,7 Weinsäure und 2,706 Wasser, ist in 15—16 Th. kaltem Wasser, nur sehr unbedeutend in Weingei

Eigenschaften des Brechweinsteins. Die wässerige Brechweinsteinlösung röthet Lackmuspapier, schme süsslich, dann widrig metallisch. Aetzammoniak, einfach-kohlensaures Kali und Natron veranlassen darin nach kurzer Weile eine Trübung, w ein Uebermaass des Fällungsmittels nicht verschwindet, wohl aber dur und Aetznatronflüssigkeit. Zweifach-kohlensaure Alkalien lassen die fangs ungetrübt. — Mineralsäuren veranlassen in der Lösung des Bre Niederschläge, welche ausser antimoniger Säure auch Weinsäure u angewandten Mineralsäure enthalten, und von einem Ueberschusse de sonders Salzsäure, gelöst werden. Metallisches Zinn scheidet aus letzt das Antimon metallisch in Gestalt eines schwarzen Pulvers ab. Essig säure rufen in der Brechweinsteinlösung keine Trübung hervor. — salz, gelbes und rothes, ist ohne Wirkung. Gallustinctur giebt einen gelblich-weissen Niederschlag. — Schwefelwasserstoffwasser veranlass Brechweinsteinlösung sehr verdünnt ist, keinen Niederschlag, wohl orangerothe Färbung; beim Erwärmen oder beim Zusatz einer Säure, Anwesenheit von freiem Weinstein, tritt sogleich eine Trübung ei flockiger orangerother Niederschlag von Schwefelantimon scheidet sich man zu einer Brechweinsteinlösung tropfenweise Aetzkaliflüssigkeit anfangs entstandene Trübung vollständig wieder verschwunden ist, u einer Höllensteinlösung hinzu, so erhält man einen reichlichen schwar schlag von Silberoxydul, welcher von Ammoniak nicht gelöst wird silberchlorid (Aetzsublimat) wird durch Brechweinstein allmälig zu chlorür (Calomel) reducirt; Erwärmung beschleunigt die Reaction. wird ebenfalls schnell zu metallischem Gold reducirt. — Wird zu Bre lösung Iodlösung tropfenweise zugefügt, so verschwindet die Farbe d indem unter Wasserzersetzung Antimonsäure und Iodwasserstoff ent geringere oder grössere Vollständigkeit der Reaction ist von dem Gra dünnung abhängig. Hat man aber vorher die Brechweinsteinlösun Auflösung von 2fach-kohlensaurem oder von essigsaurem Natron od setzt, so ist die Zersetzung vollständig, und es werden auf 1 Aeq. Bre (332,5) 2 Aeq. Iod (254) ohne Färbung aufgenommen. Es gründet die weiter unten beschriebene maass-analytische Prüfungsmethode weinsteins bezüglich seines absoluten Gehalts an antimoniger Säure.

Beim Erwärmen bis zum Siedepunkte des Wassers und über verliert der Brechweinstein sein Krystallwasser (2,7 %), d bleibende hat die Zusammensetzung $KOSbO^3\bar{T}$ oder $KOSbO^3$ Bei bis nahe 200° gesteigerter Erwärmung gehen abermals 5,2

genauere Dispensation, vereitelt wird. Diesem Uebelstande wird aber dadurch vollständig abgeholfen, dass man den Brechweinstein in 50 Th. Wasser löst und dann 9 Th. Weingeist zusetzt. Solche Lösung hält sich dann eine unbegränzte setzt (Ed. Harms).

Erkennung und Prüfung des Brechweinsteins.

erkennt den Brechweinstein als solchen am schnellsten durch allmäliges einer kleinen Probe desselben in der Form von feinem Pulver (ganze decrepitiren zu stark) in einem trockenen Reagircylinder über der Weine — unter Schwärzung und Entwickelung saurer empyreumatischer wird er zersetzt und hinterlässt endlich eine kohlige Masse, welche be- Curcumapapier bräunt, beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthhende Metallkörner zum Vorscheine kommen lässt, die einen weissen usstossen und nach dem Erkalten spröde sind. Ein knoblauchartiger arf jedoch hierbei nicht wahrgenommen werden, gegenfalls das Präparat ig, daher nicht mit Anwendung arsenfreier Materialien bereitet worden Erkennung auf nassem Wege können die im Vorhergehenden beschrierhältnisse Reagentien (besonders Schwefelwasserstoff und Silberlösung) r benutzt werden. Die Feststellung des absoluten Gehalts an antimonie, somit der Nachweis des Unvermischtseins mit fremdartigen Salzen (bei uflichen Präparate) können am schnellsten und sichersten mittelst einer Iodlösung ausgeführt werden (vgl. S. 618).

Quantitative Bestimmung.

löst zu diesem Behufe 1 Grmm. oder 100 Centigrmm. des fraglichen nsteins in 30 Grmm. oder 30 C.-C. Wasser auf, setzt dazu 1 Grmm. -kohlensaures Kali und darauf von einer genau titrirten Iodlösung so noch deren Farbe beim Umschütteln verschwindet, und multiplicirt dann auchte Iodmenge mit 1,309 (denn $\frac{332{,}5}{254} = 1{,}309$). Das Product entspricht alt von 100 Centigrmm. des geprüften Brechweinsteins an reinem Brech-. War daher der Brechweinstein unverfälscht, so muss die verbrauchte 76,4 Centigrmm. betragen, denn $76{,}4 \times 1{,}309 = 100$.

itrirte Iodlösung kann man diejenige benutzen, welche S. 391 zur quan-Prüfung der Blausäure empfohlen ist, und worin in 1000 C.-C. (1 Liter) . Iodkalium und 9,4 Grmm. Iod enthalten sind. Jedes C.-C. von dieser st = 0,94 Centigrmm. Iod oder 1,23 Centigrmm. Brechweinstein, und oder 100 Centigrmm. von letzterem würde also 81,3 C.-C. von der ersterben, denn $0{,}94 \times 81{,}3 = 76{,}4$ und $76{,}4 \times 1{,}309 = 100$.

2. Antimon und Chlor.

Antimonchlorid

imon vereinigt sich mit Chlor sowohl unmittelbar (unter Feuer-

durch Uebergiessen mit einer ge... nach dem Abtropfen aller Flüssi... Wärme trocknen gelassen und ... einem Porcellanmörser unter ... lästiges und schädliches Stau...

Die Verwandelung in ... desselben zur Bereitung de... wichtig ist, kann übrigens ... werden, dass man die ... heissen Wassers löst ... tificirten Weingeistes ... fällt sogleich als ble... melt und nach Abl... getrocknet wird. ... einem Glaskolben ...

§ 373. ... durchscheine... scheinbar ... weisses P... timonige ... 15— ...

Eigenschaften des Brechweinsteins. ... süss... K... ...

... welches gewöhnlich ... orid abgiebt, wird zu... unter Anwendung von co... schwarzen Schwefelantim... ährt folgendermaassen:

... Kolben mit flachem Boden 4 ... ffsäure von 1,16 specif. Gew. ... fein gepulvertes rohes schwarze... eckt den Kolben lose mit einem ... ad, am besten in einer eisernen ... der im Freien oder unter einen g... gem Umschütteln anfangs gelinde, ... asentwickelung aufgehört und da... anz verschwunden ist. Man legt da... lässt absetzen und giesst, sobald die... e Retorte klar ab. Man wiederholt d... säure und Schwefelantimon noch 1—2... bereiten beabsichtigt, und unterwirft di... aus dem Sandbade, indem man an die ... Wasser vorgeschlagen, und zwar so, d... ns oberhalb des vorgeschlagenen Wasser... ..en bis das Uebergehende, mit dem Wass... milchigte Trübung veranlasst, lässt dann ... die in der Retorte zurückgebliebene Flüssi... und verdünnt nachträglich mit Wasser bis ... ifischen Gewichte.

... der Salzsäure auf das Schwefelantimon find... Körper ein Wechseltausch statt, nämlich:

$$\ldots + \underbrace{3(\text{HCl in Wasser})}_{342} = 3\,HS + SbCl^3.$$

... entweicht in den Raum, das zweite bleibt i... Salzsäure, wovon bereits ein Theil während de... Schwefelwasserstoffgas entwichen ist, gelöst. Die ... Flüssigkeit zu concentriren, dabei einen etwa n... Ueberschuss an Salzsäure und mit dieser auch etw... einem Arsengehalt sowohl der rohen Salzsäure, ... herrührend) zu entfernen. Die Entfernung des letz... Chlorantimon überzudestilliren beginnt, was e... vorgeschlagenen Wassers erkannt werden kann... welches doch immer nur in verhältnissmässig se... sein kann, bereits vollständig überdestillirt ist ... 224° C., arseniges Chlorid bei 134° C.). Der Rücks... arsenfrei, jedenfalls aber eisen- und sehr wahrsch... des selten fehlenden Gehalts des rohen Schwefel... ...teres ist nun in der Flüssigkeit als Chlorblei enthalt... krystallinisch daraus ab in der Form von glänze... ist in solcher concentrirter Lösung von antimonigem ... ..lich. Ein geringer Eisengehalt ist für die gewöhnlich... Apparats ohne Nachtheil.

... armaceutischen Laboratorien, wo eine grosse Menge sich ... wasserstoffgases nicht selten sehr lästig ist, wendet man ... weckmässigsten zur Darstellung der flüssigen Spiessglanzbu... ..an, welches ausserdem noch den Vortheil hat, dass es le... werden kann, was mit dem rohen Schwefelantimon wenig... verfährt folgendermaassen: Man übergiesst in einer gerä...

...ale 4 Th. sehr fein zerriebenes käufliches, aber bleifreies ...h. Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. und setzt ...f das Feuer entweder im Freien oder unter einem gut ...m von den entweichenden sauren Dämpfen nicht belästigt ...t mit einem Porcellanspatel um und prüft, wenn der Inhalt ...worden, ob beim Zusatze von roher concentrirter Salpeter- ...von 1,36—1,4 spec. Gew.) eine starke Reaction eintritt. Sobald dieses ...der Fall ist, entfernt man die Schaale vom Feuer und fährt mit dem ...von Salpetersäure behutsam fort, so lange, als noch eine heftige Reaction ...kund giebt. Sollte die Flüssigkeit hierbei zu irgend einem Zeitpunkte opali- ...d werden, so ist dies ein Zeichen, dass es an Salzsäure fehlt, und es muss ...träglich etwas davon zugegeben werden. Ist alle Reaction beim Zusatze von ...petersäure beendet, so fügt man zu dem Inhalte der Schaale abermals 3 Th. ...s Antimonmetall, anfangs jedoch sehr vorsichtig und in kleinen Portionen, Man setzt die Schaale wieder auf das Feuer, lässt bei mässiger Wärme unter ...eiligem Umrühren noch etwas verdunsten, giesst dann das Ganze in eine bereit ...hende etwas erwärmte Porcellanmensur und stellt diese, mit einer Porcellan- ...aale bedeckt, durch 24 Stunden bei Seite, damit der Inhalt sich kläre. Nach ...lauf dieser Zeit wird die klare Flüssigkeit vom Bodensatze (ungelöstes Metall) ...eine tubulirte Retorte eingetragen und dann weiter, wie im Vorhergehenden ...egeben, verfahren.

Bereitung der flüssigen Spiessglanzbutter.

Der bei der eben beschriebenen Operation stattfindende Vorgang ist folgender: ...timonmetall wird auch in feingepulvertem Zustande durch Salzsäure allein nicht ...egriffen, kommt aber in höherer Temperatur Salpetersäure hinzu, so bewirkt ...e eine Oxydation des Antimons unter Entwickelung von Stickoxydgas, und ...entstandene Antimonoxyd wird durch die Salzsäure sogleich in Wasser und ...orantimon übergeführt. Die Einwirkung findet mit grosser Heftigkeit statt, ...er die Salpetersäure sehr vorsichtig zugesetzt und auch eine geräumige Schaale ...ommen werden muss, um vor Uebersteigen der Flüssigkeit gesichert zu sein. ...rigens ist es gut, ein Gefäss mit Wasser bei der Hand zu haben, um nöthigen- ...durch Zugiessen desselben (was jedenfalls in die Mitte der Flüssigkeit, ohne ...Wandungen der heissen Schaale zu benetzen, geschehen muss) eine etwaige ...eftige Einwirkung augenblicklich mildern zu können. Sobald Salpetersäure ...weiter einwirkt, ist bei Anwendung der Materialien in den angegebenen ...ältnissen alles Antimon in Form von Antimonchlorid ($SbCl^5$) aufgelöst, und ...s wird dann durch das nochmals zugefügte Antimonmetall zu antimonigem ...rid ($SbCl^3$) reducirt. Man muss das Metallpulver anfangs behutsam zufügen, ...sonst wegen der noch vorhandenen überschüssigen Salpetersäure unfehlbar ein ...rsteigen eintreten würde; ist aber durch die erste Portion von dem Antimon ...Salpetersäure beseitigt, so kann das Uebrige ohne Gefahr auf einmal zuge- ...werden.

Bereitung von Antimonchlorid.

Dessen Ueberführung in antimoniges Chlorid.

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene flüssige Spiess- ...zbutter ist eine klare Flüssigkeit, frisch bereitet farblos, wird aber ...längerer Aufbewahrung gewöhnlich gelblich, in Folge selten fehlenden ...ngehalts. Dieses Eisen ist nämlich in dem frisch bereiteten Präparat ...farbloses Chlorür enthalten, geht aber durch Einwirkung der Luft ...älig in gelbes Chlorid über. Sie haucht stark ätzende Dämpfe aus ...wirkt auch auf alles Organische ätzend und zerstörend. Die Concen- ...on und somit das spec. Gew. ist in verschiedenen Pharmakopöen ver- ...eden vorgeschrieben, nämlich = 1,345—1,350 nach der preussischen ...VI.), österreichischen und baierschen, = 1,44—1,45 nach der säch- ...hen und Hamburger, = 1,47 nach der englischen Pharmakopöe. Mit ...ingeist ist das Präparat ohne Trübung mischbar (enthält es Chlorblei, ...wird dieses gefällt), mit Wasser dagegen giebt es eine milchigtweisse ...chung (vgl. S. 612). Zugesetzte Weinsäure hebt diese Trübung wieder ...(Unterschied von einer Chlorwismuthlösung). Die durch Weinsäure ...klärte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser orangeroth ge-

Eigenschaften der flüssigen Spiessglanzbutter.

fällt, erleidet aber beim Zusatze von Iodkaliumlösung keine gelb (das Gegentheil würde auf einen Gehalt von Antimonchlorid h Die trübe wässerige Mischung wird durch Zugeben von Aetz ebenfalls wieder klar, diese alkalische Flüssigkeit wird aber dur felwasserstoff nicht gefällt (eine schwarze Trübung würde auf eine weisse auf Zinkgehalt hinweisen), durch Höllensteinlösung gleich tief schwarz getrübt; ein nachheriger Zusatz von Salmiak diese Trübung nicht auf. Wird flüssige Spiessganzbutter mit so Salzsäure versetzt, dass dieselbe nun nicht mehr durch Wass wird, und von solcher Mischung zu einer Lösung von Goldchl setzt, so wird dadurch aus letzterer das Gold metallisch abg und zwar mit gelber Farbe. Erwärmung beschleunigt die In einer alkalischen Lösung entsteht durch Zusatz von Goldc schwarzer Niederschlag. Quecksilberchloridlösung dagegen w Zusatz von der sauren Antimonchlorürlösung nicht gefällt. — D Spiessglanzbutter wird in der Technik zum Brüniren von Eis z. B. Flintenläufen, und als Beize auf Glanzleder, dem es ein Farbe ertheilt, benutzt.

Feste Spiessglanzbutter.

Wird flüssiges antimoniges Chlorid, welches sorgfältig von etwa a sirtem Chlorblei abgegossen ist, weil dessen Gegenwart die Destillati schweren würde, so weit abdestillirt, bis der Siedepunkt 224—230° hat, oder das Ueberdestillirende in der Kälte erstarrt, die Vorlage dan trockenen gewechselt und die Destillation weiter fortgesetzt, so erh Destillat wasserleeres antimoniges Chlorid, welches auch unmittelba wenn ein Gemenge aus schwarzem Schwefelantimon und Quecksilbe den angemessenen Verhältnissen destillirt wird, nämlich: SbS^3 + 3Hg + $SbCl^3$. Das Schwefelquecksilber, welches weit minder flüchtig ist der Retorte zurück, kann aber durch spätere stärkere Erhitzung sublim

Das Sublimat ist mit dem gewöhnlichen Zinnober identisch, wurde abe *Cinnabaris Antimonii* unterschieden. Was man jedoch gegenwärtig zuweilen mit Spiessglanzzinnober bezeichnet, ist eine zinnoberrothe Varietät von Schw welche man erhält, wenn zu einer erhitzten Mischung aus flüssiger Spiessgla salzsäurehaltigem Wasser allmälig aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron zug

Nach Wagner soll der hierbei entstehende zinnoberrothe Niederschlag sulfuret sein, welches in Betreff der Zusammensetzung mit dem natürlich vo Rothspiessglanzerz identisch ist.

Das wasserleere antimonige Chlorid ist bei gewöhnlicher Temp starre, farblose, durchscheinende, krystallinische, weiche Masse, welche zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt, die bei 230° C. siedet und in farb pfen verdampft. Es ist ein sehr ätzender Körper, stösst an feuchter Luf weissliche Nebel aus und zerfliesst allmälig zu einer klaren Flüssigk aber bei Zutritt von mehr Feuchtigkeit sich trübt, durch Zusatz von Salzsäure aber wieder klar wird und nun in ihrem weiteren Verhalt obigen flüssigen antimonigen Chlorid übereinstimmt. Es verbindet sich alkalimetallen in bestimmten Verhältnissen zu Chlorosalzen, in denen es ren gegenüber die Rolle einer Säure (Chlorosäure) spielt.

---

§ 375. Leitet man über in einem Kolben mit flachem Boden befin durch gelinde Erwärmung verflüssigtes antimoniges Chlorid trockene unter zuweiligem Umschütteln, so wird letzteres absorbirt und das Chlorid hierdurch in Antimonchlorid übergeführt. Dieses ist eine fa wenig gelbliche Flüssigkeit, leicht verdampfbar und raucht an der Destillation unterworfen, wird sie unter Abgabe von Chlor theilweise dass, so wie der Siedepunkt bis auf etwa 230° C. gestiegen ist, der R der Retorte fast nur aus antimonigem Chlorid besteht. Durch diese Eig

hlorids, so leicht $^{2}/_{5}$ seines Chlors abzugeben, ist es besonders zur Erzeu- Chlorverbindungen (z. B. Chlorkohlenstoff, Kohlenacichlorid, Chloräthy-) geeignet, deren Erzeugung mittelst Chlorgases mit Schwierigkeiten ist. An feuchter Luft zieht Antimonchlorid Wasser an, verwandelt chst in ein krystallisirbares Hydrat, welches durch Zutritt von noch sser zerfliesst. Durch viel Wasser wird es vollständig in Chlorwasser- und Metantimonsäure übergeführt, welche letztere als weisses Hydrat eidet (vgl. S. 616). Zu solchem Zwecke ist es aber nicht nöthig, des in ise bereiteten Antimonchlorids sich zu bedienen, sondern die auf nassem onnene Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure (vgl. S. 620) thut die- nste. Diese Lösung giebt aber beim Erwärmen kein Chlor, ist daher rung nicht geeignet. Wird aber die eine oder die andere Lösung von lorid mit einer Lösung von Iodkalium versetzt, so färbt sich die durch abgeschiedenes Iod tief gelbbraun, was darauf beruht, dass ein ndes Antimoniodid nicht existirt, sondern nur antimoniges Iodid. Der st demnach: $SbCl^5 + 5KI = 5KCl + SbI^3 + 2I$. Auch im Uebrigen h die salzsaure Lösung von Antimonchlorid Reagentien gegenüber der n Antimonsäure in Salzsäure ganz gleich (vgl. S. 615).

Das soeben erwähnte antimonige Iodid (Antimoniodür, auch ion schlechtweg, da eine weitere Verbindung nicht existirt), *Antimo- Stibium iodatum*, lässt sich leicht unmittelbar darstellen, indem man oden einer kleinen mehr tiefen als flachen Porcellanschaale 8 Th. (höch- ze oder 8 Drachmen auf einmal) fein zerriebenes Iod ausbreitet, sodann $2^{1}/_{2}$ Drachmen) fein zerriebenes reines Antimonmetall darüber streuet, e hierauf mit einer Untertasse lose bedeckt und auf etwas erwärmten . Nach kurzer Weile geht die Verbindung unter starker Erwärmung issigung des Inhalts der Schaale vor sich, wie man leicht an den aus- violetten Dämpfen erkennt. Nach dem Erkalten ist die erstarrte Masse sbar, sie ist krystallinisch, braunroth, zerrieben fast zinnoberroth, leicht r, in Schwefelkohlenstoff ohne Zersetzung löslich und aus dieser Lösung igem Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen sechsseitigen Krystallen eidend. Wünscht man daher das Präparat in solcher Form zu haben, an von vornherein das Iod in Schwefelkohlenstoff lösen, dann das ge- letall in etwas geringen Ueberschuss allmälig eintragen, absetzen lassen, Flüssigkeit in einen Destillirkolben abgiessen und hierauf den grössten Lösungsmittels aus dem Wasserbade bei gelinder Wärme abdestilliren. onige Iodid wird vom Wasser in ähnlicher Weise wie das antimonige rsetzt. Es entsteht Iodwasserstoff, welcher in das Wasser übergeht elöstbleiben eines Theils des Iodantimons vermittelt, während Antimon- n Gestalt eines blassgelben Pulvers niederfällt. — Concentrirte Lösungen kalimetallen lösen antimoniges Iodid auf; beim langsamen Verdunsten g über Schwefelsäure erhält man dunkelfarbige Krystalle, welche kry- rhaltige Doppel-iodüre (Iodosalze) sind. Iod-antimon.

3. Antimon und Schwefel.

mon geht, wie mit Sauerstoff und Chlor, auch mit Schwefel zwei ngen ein, welche der antimonigen und der Antimonsäure entspre- l gegen Sulfobasen ebenfalls säureähnlich, d. h. als Sulfosäuren alten, daher auch antimoniges Sulfid (*Sulfidum stibiosum*) und nsulfid (*Sulfidum stibicum*) genannt werden. Beide werden so- rmaceutisch als auch arzneilich angewandt, und zwar das erstere Modificationen, nämlich krystallisirt und schwarz, und amorph braun von Farbe. Antimonsulfid und antimoniges Sulfid.

a. Antimoniges Sulfid.

$SbS^3 = 168{,}3.$

(Antimonsulfür, Dreifach-Schwefelantimon. *Sulfidum stibiosum*
stibicum.)

Natürliches Schwefelantimon.

§ 377. Das antimonige Sulfid findet sich in der schwa
cation im Mineralreiche ziemlich häufig vor und wird von den
Grauspiessglanzerz genannt. Es findet sich meistens str
krystallisirt in den metallführenden Gängen des Ur- und U
birges und wird durch einen einfachen Ausschmelzungsprocess
cess) von der begleitenden Bergart getrennt. Dieses ausg
natürliche Schwefelantimon kommt unter dem Namen *Antim*
dum meist in Gestalt von abgestumpften Kegeln in dem
welche aussen fast schwarz, auf dem Bruche graphitfarben, s
stallinisch und metallglänzend sind. Es ist mehrentheils du
oder geringere Mengen fremder Schwefelmetalle (Schwefeleisen
blei, Schwefelkupfer und Schwefelarsen) verunreinigt, enthäl
noch quarzige Einmengungen.

Reines Schwefelantimon.

Reines schwarzes Schwefelantimon, *Stibium sulfu*
purum, wird in chemischen Fabriken bereitet durch Zusamm
eines Gemenges aus sehr feingepulvertem reinen Metall und
dem Verhältnisse von 7 : 3 (der kleine Ueberschuss an Schwefe
dagegen muss ein Ueberschuss an Metall vermieden werden
von schmelzendem Schwefelantimon in nicht unerheblicher M
nommen wird, beim Erkalten zwar auskrystallisirt, zum T
dem erstarrten Schwefelantimon eingeschlossen bleibt). Das
Schwefelantimon bildet nach dem Erkalten eine schwarze glän
lig-krystallinische Masse, ist sehr spröde und giebt ein g
schweres Pulver, welches durch Schlämmen mit Wasser, wo
verändert und auch nicht gelöst wird, von den gröbern Thei
dann getrocknet wird. Es besteht in 100 Theilen aus 71
und 28,52 Schwefel, besitzt ein spec. Gew. = 4,6, schmilzt b
Rothglühhitze und verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur
wofern der Zutritt der Luft abgehalten ist, oder ein Strom s
darüber geleitet wird, welches keine chemische Einwirkung d
wie z. B. Stickgas. Bringt man geschmolzenes Schwefelantimo
Partien schnell in viel kaltes Wasser, so bietet die plötzl
Masse theilweise keine krystallinische Structur mehr dar, ist
sitzt ein spec. Gew. = 4,15 und giebt ein rothbraunes Pul
amorphe rothbraune antimonige Sulfid kann leicht in grössere
auf nassem Wege gewonnen werden (vgl. § 379). — In einem
Wasserstoffgas erhitzt, wird Schwefelantimon vollständig in
serstoff und Metall übergeführt. Kohle wirkt in hoher Temp
falls reducirend ein unter Erzeugung von Schwefelkohlenstoff
meisten Metalle, indem sie sich den Schwefel aneignen, doch
bei das abgeschiedene Antimon immer etwas von dem zur R
gewandten Metall in sich auf (vgl. S. 608). Mit Cyankalium
liefert das antimonige Sulfid metallisches Antimon (welches
aufsublimirt, daher ein metallisches Sublimat auf Arsengeha
würde), Rhodankalium, schwefelantimonsaures Schwefelkalium,

Amorphes Schwefelantimon.

inwirkung des Cyankaliums widersteht; es ist daher die Reduction keine ollständige. — Durch Mineralsäuren wird das schwarze Schwefelantimon ehr oder weniger leicht angegriffen und zersetzt, je nach der Art und r Concentration der Säure. Nicht allzuverdünnte Salzsäure verwandelt s in der Wärme in Schwefelwasserstoff und antimoniges Chlorid, welches der überschüssigen Säure gelöst bleibt (vgl. S. 620 a.). Salpetersäure ydirt es unter ähnlichen Verhältnissen zu antimoniger Säure, wobei der hwefel theilweis abgeschieden, zum Theil aber auch zu Schwefelsäure ydirt wird. Aehnlich wirkt concentrirte Schwefelsäure. Organische uren sind ohne Wirkung.

Erkennung des Schwefelantimons.

Man erkennt das krystallinische schwarze antimonige Sulfid als solches theils äussern Ansehen, theils an dem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle vor m Löthrohre für sich allein und mit Soda, theils endlich auf nassem Wege an m Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure.

Für sich auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es, entwickelt hwefelige Säure, welche durch den Geruch erkennbar, und weisse Dämpfe von timoniger Säure, welche die Kohle um die Probe herum mit einem weissen nfuge beschlagen, der in der Reductionsflamme mit einem schwach grünlichauen Schimmer verschwindet. — Mit Soda erhitzt, liefert es Metallkörner, elche nach dem Erkalten spröde sind, und dann für sich erhitzt das eigenthümhe Verhalten des Antimons zeigen. Ein hierbei auftretender knoblauchartiger eruch würde auf die Anwesenheit von Arsen hinweisen.

Im feingepulverten Zustande in einem Reagirkölbchen mit Chlorwasserstoffure übergossen und erwärmt, giebt es Schwefelwasserstoffgas aus; wird die rwärmung mit einer hinreichenden Menge Salzsäure bis zum vollständigen Verhwinden allen Schwefelwasserstoffs fortgesetzt, so wird es vollständig zersetzt d aufgelöst (zuweilen bleibt eine geringe Menge eines weissen Rückstands, von arzigen Einmengungen herrührend, oder auch graues metallisches Antimon, elches letztere aber bei einem geringen Zusatze von chlorsaurem Kali verhwindet) zu einer Flüssigkeit, welche in Wasser gegossen diese milchigweiss acht. Schwefelwasserstoffwasser in diese weisse Mischung gegossen, wandelt e Farbe in eine orangerothe um.

In Betreff einer näheren Prüfung auf fremde Einmengungen vgl. Die Prüng chemischer Arzneimittel. 1866. S. 222.

Chemisches Verhalten des Schwefelantimons.

§ 378. Wird Schwefelantimon bei Luftzutritt erhitzt, mit der Vorsicht, dass nicht zum Schmelzen kommt, so nimmt es Sauerstoff auf; der Schwefel verrant zu schwefeliger Säure, das Antimon zunächst zu antimoniger Säure, welche llmälig mehr oder weniger vollständig in antimonsaure antimonige Säure (antinige Säure der ältern Schriftsteller) übergeht. Man nannte ehemals dieses östproduct Spiessglanzasche (*Cinis Antimonii*). Wenn der Röstprocess gut eleitet worden, und die Oxydation vollständig stattgefunden, so besteht das roduct, wie gesagt, nur aus antimonsaurer antimoniger Säure (SbO^3, SbO^5), ist aber unschmelzbar. Hat aber die Röstung, und somit auch die Oxydation, nur vollständig stattgefunden, so dass das Product noch eine erhebliche Menge hwefelantimon enthält, und wird es in solchem Zustande in einem irdenen Tiel rasch und stärker erhitzt, so geht die darin enthaltene Antimonsäure auf osten des Schwefelantimons in antimonige Säure über (vgl. S. 612); das Ganze hmilzt dann leicht. Wird es nun auf eine blanke eiserne Platte ausgegossen, erstarrt es zu einer glasigen Masse (*Vitrum Antimonii*), welche je nach dem össern oder geringern Rückhalte an Schwefelantimon rubinroth und durchsich, rothbraun bis gelblich, bleifarben und undurchsichtig erscheint. Die Ueberfühng des Schwefelantimons in antimonsaure antimonige Säure durch Röstung wird m vollständigsten bei gleichzeitiger Anwendung von Wasserdämpfen erreicht. as Product fällt unter solchen Verhältnissen und unter Anwendung von eisennd kupferfreiem Schwefelantimon rein weiss aus und ist als Ersatzmittel für

Bleiweiss unter dem Namen **Antimonweiss** als Anstrichfarbe empf den Handel gebracht worden.

Verhalten des Schwefelantimons zu Alkalien.

§ 379. Wird feingepulvertes Schwefelantimon in erwärmte ver lauge eingetragen, so lange als es noch vollständig verschwindet, s alkalische Flüssigkeit, in Folge einer zwischen dem alkalischen Ox Sulfosäure stattgefundenen partiellen Wechselzersetzung, schwefelant Schwefelkalium und antimonigsaures Kali, nämlich:

$$4KO \text{ in Wasser} + 4SbS^3 = 3(KS,SbS^3) + KOSbO^3.$$

Die erstere Verbindung ist an und für sich in Wasser löslich, durch eine Uebermaass von Kalilösung im Wasser gelöst erhalten. aber mit dem Zusatze von Schwefelantimon fort, so lange als desser verschwindet, so wird davon abermals ein Antheil in schwefelant Schwefelkalium und antimonige Säure verwandelt, welche letztere gen Mangels an überschüssigem Kali nicht mehr gelöst bleiben kan als antimonigsaures Kali, theils als Antimonoxysulfuret (SbO^3 2Sb scheidet. Dieser ungelöste Rückstand hat eine grünlichbraune Farb zu den Producten, die man ehemals unter dem Namen **Spiessglanz** auch **Metallsafran** (*Crocus Antimonii s. Metallorum*) begriff. Das i enthaltene schwefelantimonigsaure Schwefelkalium nimmt in der Si eine gewisse Menge Schwefelantimon auf, welches in der erkaltete nicht aufgelöst bleiben kann, sich daher während des Erkaltens in rothbraunen Niederschlages daraus absondert. Wird die von diesem abgegossene Flüssigkeit von Neuem mit einer frischen Portion Sch gekocht und die Abkochung heiss abgegossen oder abfiltrirt, so ents des Erkaltens abermals eine Portion von diesem Niederschlage, und s selbe ist aber keineswegs amorphes Schwefelantimon allein, sondern wechselnde Mengen von übersaurem schwefelantimonigsauren Sc Antimonoxysulfuret und antimonigsaurem Kali, welche demselben du mit Weinsäurelösung grösstentheils entzogen werden können.

Crocus Antimonii.

Verhalten beim Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlensauren Alkalien.

Ein ganz ähnlicher Vorgang findet statt, wenn Schwefelantimon saures Kali zusammengeschmolzen werden, indem hierbei die Kohle Aufschäumen ausgetrieben wird. Die geschmolzene Masse wurde ehe **glanzleber** (*Hepar Antimonii*) genannt. Deren Verhalten zu Wa schieden, je nach den angewandten Gewichtsverhältnissen der Mat 4 Th. Schwefelantimon auf 1 Th. kohlensaures Kali wird die Masse gar nicht angegriffen; bei 2 kohlensaurem Kali auf 1 Schwefelantim Wasser, bis auf die etwaigen fremden Beimengungen des Schwefel bei längerer Schmelzung etwas reducirtes Metall durch Entstehung antimonsaurem Schwefelkalium, vollständig löslich; bei weniger von (z. B. 4 kohlensaures Kali auf 5 Schwefelantimon) bleibt bei der Be kaltem Wasser ein mit dem oben erwähnten Metallsafran in der qu sammensetzung übereinstimmender Rückstand zurück, und wird di Masse in der Siedehitze mit Wasser behandelt, so entsteht auch hier ten der Flüssigkeit ein brauner Niederschlag, welcher von dem ob nur in Betreff der quantitativen Zusammensetzung abweicht. Dieser war ehemals unter dem Namen **Mineralkermes** (*Kermes minerale* *tum*, *Sulfur stibiatum rubeum Ph. Bor. prist.*) officinell, indem man ih artig mit dem ältern auf nassem Wege gewonnenen Mineralkermes, den Karthäuserpulver, hielt, von dem er aber durch einen Gehalt an S metall (übersaures schwefelantimonigsaures Schwefelkalium) und ein wechselnden Gehalt an antimoniger Säure wesentlich sich unterschei

Mineralkermes auf nassem Wege.

§ 380. Der **ächte Mineralkermes** (*Kermes minerale via hu* *Stibium sulfuratum rubeum Ph. Bor. ed. VI.*) oder das **Karthäuserp** *Carthusianorum*), weil es von einem Karthäusermönch Namens **Sim** gutem Erfolg als Arzneimittel angewandt wurde, wird bereitet dur diges Kochen von feingepulvertem Schwefelantimon mit einer verdü von kohlensaurem Natron in einem mehr tiefen als flachen eisernen Umrühren und zuweiligem Nachgiessen von kochendem Wasser. D wird siedendheiss in einen bereitstehenden erwärmten Topf abgeg

deckt durch eine kurze Zeit an einem warmen Orte zum Abklären des Inhalts hen gelassen, letzterer endlich in einen zweiten ebenfalls erwärmten Topf so it wie thunlich klar abgegossen und das letzte durch einen erwärmten Filtrirparat filtrirt. Während des Erkaltens entsteht in der anfangs klaren alkalien Flüssigkeit ein rothbraumer Niederschlag. Man giesst nach völligem Erkal- die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter er bei grösseren Mengen auf ein doppeltes Seihetuch mit dazwischen gelegtem Fliesspier, süsst nach Abfluss der Flüssigkeit mit frisch ausgekochtem reinen Wasser llständig, d. h. bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt, aus, lässt dann f unglasirten Thonplatten bei gelinder Wärme trocken werden und zerreibt llich zu feinem Pulver. Das also erhaltene Präparat besteht wesentlich aus dratischem amorphen antimonigen Sulfid, dem zwar wechselnde, aber immer r geringe Mengen von krystallinischer antimoniger Säure beigemengt sind. Mit n bewaffneten Auge kann diese leicht an dem Glanze der Kryställchen erkannt, ch nachträglich durch Digestion mit einer verdünnten Weinsäurelösung, welche f das antimonige Sulfid ohne Wirkung ist, ausgezogen werden.

Chemische Vorgänge bei der Kermesbereitung.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Kermesbildung ist im Wesentlichen gender: Beim Kochen der verdünnten Lösung des einfach-kohlensauren Nans mit dem feingepulverten Schwefelantimon findet zwischen einem Theile des kali's, dessen Kohlensäure an einen andern Theil übergehend zunächst die Entlung von anderthalb-kohlensaurem Salze veranlasst, eine Wechselreaction statt. entsteht antimonige Säure, die von der siedenden alkalischen Flüssigkeit get wird, und eine entsprechende Menge Schwefelnatrium, welches Schwefelantin löst, sich damit zu schwefelantimonigsaurem Schwefelnatrium verbindend. e Menge des gelösten Schwefelantimons beträgt aber mehr, als die Flüssigkeit im Erkalten gelöst halten kann. Ausserdem wird aber auch durch Zurückbilng von einfach-kohlensaurem Natron auf Kosten des anfangs entstandenen derthalb-kohlensauren Salzes und des Schwefelnatriums mehr oder weniger von n Schwefelsalze zersetzt und antimonige Säure in antimoniges Sulfid zurückgert. Daher ist es auch sehr wichtig, die Flüssigkeit immer in angemessener rdünnung zu erhalten, gegenfalls in Folge steigenden Siedepunkts Kohlensäure getrieben wird. Nicht minder wichtig ist es auch, dass das Sieden keine terbrechung erleide und die Flüssigkeit somit durch die aufsteigenden Wassernpfe vor der oxydirenden Einwirkung der Luft so viel als möglich geschützt ibe, gegenfalls durch Bildung von Antimonsulfid und wohl auch von unterwefeligsaurem Natron das Schwefelnatrium und in Folge dessen die Zurückrung der antimonigen Säure in antimoniges Sulfid erheblich vermindert werden rde. Weil aber diese berührten Uebelstände bei aller Vorsicht nicht vollstän- umgangen werden können, so fällt im Verlaufe des Erkaltens der heissen alischen Flüssigkeit auch ein Theil der entstandenen antimonigen Säure in dem asse nieder, als sie aus dem amorphen Zustand in den krystallinischen übert und hierdurch an Löslichkeit verliert. Diese Ausscheidung von antimoniger ure dauert in der erkalteten Flüssigkeit noch fort, nachdem man dieselbe, sod sie erkaltet ist, von dem braunen Niederschlage durch Abgiessen getrennt , so dass demnach der Kermes um so reicher daran ausfallen kann, je länger r Niederschlag in der Flüssigkeit verharrt. Bei Anwendung von kohlensaurem li, wie ursprünglich der Fall war, anstatt kohlensauren Natrons, fällt der Ge- an antimoniger Säure geringer aus, weil dieser in der Lösung des Kalisalzes licher ist, als in der des Natronsalzes. Es kann sogar der Fall sein, dass, nn der Niederschlag nach dem Erkalten der Flüssigkeit sofort von dieser letzen getrennt wird, derselbe als vollkommen frei von antimoniger Säure sich rt. Die Abwesenheit von übersaurem schwefelantimonigsauren Schwefelalkalitall in dem Niederschlage wird durch den grossen Ueberschuss an kohlensaun Alkali in Verhältniss zu der geringen Menge aufgelösten Schwefelantimons lingt.

Mineralkermes auf trocknem Wege.

Die Ausbeute an Kermes nach dem eben mitgetheilten Verfahren ist übrigens rhältnissmässig gering, was jedoch bei dem geringen Werthe der Materialien d der sehr beschränkten Anwendung des Mittels wenig in Betracht kommen nn. Diese geringe Ausbeute war aber doch die Ursache, dass man bereits in iher Zeit nach einer ergiebigern Bereitungsweise des Kermes sich umsah, die e Methode auf nassem Wege verliess und zu der von Geoffroy empfohlenen

Methode auf trockenem Wege (Schmelzen eines Gemenges aus 2 T antimon und 1 Th. kohlensaurem Kali, Pulvern der ausgegossenen un Masse, Auskochen mit Wasser, Filtriren und Erkaltenlassen, abermal chen des Rückstandes von der ersten Auskochung mit der vom frei derschlage abgegossenen alkalischen Flüssigkeit u. s. w.) überging, un noch mannigfaltig modificirte. Die ausserordentlich wechselnde B der also erzielten Präparate in Bezug auf Zusammensetzung und bedingte nicht minder wechselnde arzneiliche Wirksamkeit des M aber, wie es nicht anders sein konnte, dasselbe bei den Aerzten in s credit gebracht, dass von dessen arzneilicher Anwendung kaum no ist, obwohl die Pharmakopöen allmälig zu dem alten Bereitungsv nassem Wege, welches ein mehr constantes Präparat liefert, zurückg so u. a. *Pharm. Bor. Ed. VI.*, *Hann.*, *Helvet.*, *Germ.*, *Brit.* Weil abe wie aus dem Vorhergenden hervorgeht, der Gehalt an antimoniger S heftig brechenerregend wirkt, nicht immer ausgeschlossen ist, auch b bald geringer ausfallen kann, so dürfte es wohl das Zweckmässigst sogenannten Mineralkermes und ebenso auch dem an und für sich k men krystallinischen schwarzen Schwefelantimon das reine amorphe antimonige Sulfid zu substituiren, da es leicht von constanter Zusan und gleichmässig feiner Zertheilung erhalten werden kann. Man verf sem Zwecke am sichersten folgendermaassen:

Reines amorphes Schwefel-antimon. Zwei Theile Weinsäure werden in der 5fachen Menge heissen Wa hierauf 1 Th. reiner antimoniger Säure zugefügt, das Ganze unter Umrühren in der Wärme bis zur völligen Auflösung der antimonigen gelassen und die Flüssigkeit endlich noch mit dem 6fachen Volum dünnt. Man lässt absetzen, giesst dann in ein passendes Gefäss kla den Rest und lässt nun in die Lösung unter zuweiligem Umrühren od teln Schwefelwasserstoffgas, welches man entweder mittelst Schwe verdünnter Schwefelsäure (vgl. S. 114) oder mittelst Schwefelantimon Salzsäure (vgl. S. 114) entwickelt, einströmen, bis alles Antimon als timon ausgefällt ist. Man lässt den Niederschlag noch eine Zeitlang i überschüssigen Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeit verweile dann das Ganze auf ein doppeltes leinenes Seihetuch, innerhalb desse weisses Fliesspapier gelegt ist. Nachdem alle Flüssigkeit abgefloss wiederholten Malen frisch ausgekochtes, d. h. luftfreies, Wasser aufg das Abfliessende blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Das saure Filtrat, welches nur Weinsäure enthält, kann in zweckmässig centrirt und von Neuem zu gleichen Zwecken benutzt werden.

Der wohlausgewaschene Niederschlag wird behutsam ausgepresst rückstand dann zerbröckelt, in einem Spahnsiebe über weisses Flies gebreitet, bei gelinder Wärme vollständig ausgetrocknet und zu Pulv Es ist ein dunkelorangerothes oder hellbraunrothes Pulver, geruch- und los, verliert bei allmäligem Erwärmen bis nahe 200° ein wenig (etwa und nimmt eine schwarze Farbe an; höher erhitzt, schmilzt es und e beim Erkalten zu krystallinischem schwarzen Schwefelantimon. A erhitzt, verhält es sich wie von letzterem (S. 613 u. 625) angegeben. ser, ebenso eine kalt bereitete Lösung von zweifach-kohlensaurem eine verdünnte Lösung von Weinsäure nehmen nichts, oder doch Spuren von unter dem Einflusse der Luft während des Trocknens wahrens entstandener antimoniger Säure, davon auf. Mit officineller stoffsäure übergossen und eine Zeitlang in der Kälte digerirt, wird und krystallinisch; beim Erwärmen wird es aber vollständig zersetzt, Säure in hinreichender Menge vorhanden, und in Schwefelwasserst gasförmig entweicht, und antimoniges Chlorid, welches von der üb wässerigen Salzsäure aufgenommen wird, übergeführt. Gegen alkali verhält es sich wie das schwarze Schwefelantimon, nur geht die R schneller vor sich. Von Aetzammoniakflüssigkeit wird es nur wenig (Unterschied von Antimonsulfid), von Schwefelammoniumflüssigkeit und vollständig aufgenommen.

---

n erkennt den Mineralkermes und ebenso das amorphe braunrothe anti- Sulfid am äussern Ansehen und ganz besonders an dem Verhalten beim n auf der Kohle ohne und mit Soda, und auf nassem Wege an dem Ver- zu Salzsäure. In allen diesen letzteren Beziehungen verhalten sich beide te dem schwarzen Schwefelantimon gleich. Die An- oder Abwesenheit von iger Säure ergiebt sich, wenn etwa 25—30 Grane von dem Präparate in Kölbchen mit einer Lösung von 8—10 Granen Weinsäure in 1 Unze Wasser tlang in gelinder Wärme digerirt werden, die Flüssigkeit dann abfiltrirt Schwefelwasserstoffwasser geprüft wird. Bei Anwesenheit von antimo- äure entsteht eine orangerothe Trübung und ein ähnlicher Niederschlag; nfalle tritt keine Reaction ein.

Erkennung und Prüfung des Mineralkermes.

b. Antimonsulfid.

$SbS^5 = 200,3.$

ch Schwefelantimon, Goldschwefel, orangefarbenes Schwefelantimon. *lfidum stibicum, Sulfur auratum, Stibium sulfuratum aurantiacum.*)

381. Das Antimonsulfid kann nicht durch Zusammenschmelzen timon und Schwefel auf trockenem Wege erzeugt werden, da auf Weise immer nur antimoniges Sulfid entsteht, wie gross auch der chuss an Schwefel sei; sondern man gewinnt es nur auf nassem durch Zersetzung eines alkalischen Sulfosalzes der Sulfantimonsäure, ar benutzt man gewöhnlich zu diesem Zwecke das Natriumsalz, sehr leicht und sehr rein sowohl auf trockenem (a), als auch auf Wege (b u. c) gewonnen werden kann.

Man erhitzt in einem hessischen Schmelztiegel von passender Grösse ein aus 8 Th. wasserleerem schwefelsauren Natron und 2 Th. Kohlenpulver ruhigen Fluss, und trägt dann unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe ärmte Mischung aus 5 Th. fein gepulvertem schwarzen Schwefelantimon Th. Schwefel ein. Nachdem alles eingetragen und die Masse abermals esst, giesst man dieselbe in einen bereit stehenden etwas erwärmten eiser- rser aus, welchen man sogleich bedeckt, oder man setzt den Tiegel auf eissen Ziegelstein und lässt ihn bedeckt erkalten. — Durch die Kohle wird zunächst das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium reducirt, und die- dann die weiter hinzugesetzte Mischung aus Schwefelantimon (antimoni- lfid) und Schwefel auf, damit schwefelantimonsaures Schwefelnatrium bS^5) bildend. Lässt man den Zusatz von Schwefel weg, so wird unter idung von metallischem Antimon ebenfalls dasselbe Salz erzeugt, nämlich: $= 2Sb + 3SbS^5$. Das ausgeschiedene Metall ist sehr rein.

Darstellung von schwefelantimonsaurem Schwefelnatrium,

erkaltete und erstarrte Masse wird grob zerstossen, in einem eisernen mit der zehnfachen Menge Wasser ausgekocht, die heisse Flüssigkeit in wärmte Porcellanmensur ausgegossen, diese bedeckt zum Absetzen und n des Inhalts hingestellt, hierauf filtrirt und das Filter mit etwas heissem ausgesüsst. Das Filtrat wird hierauf durch Einkochen in einer umstrick- rcellanschaale über freiem Feuer concentrirt und dann durch Abkühlen isiren gelassen. Man sammelt die Krystalle in einem Verdrängungstrichter, die Mutterlauge, welcher man ein wenig Natronlauge zufügen kann, wei- und lässt abermals krystallisiren. Die gesammelten Krystalle werden dann sspapier vollends ausgetrocknet; die Ausbeute wird gegen 12 Th. betragen.

Man bringt in einem eisernen Kessel 20 Th. Aetznatronlauge, deren Gehalt von $\frac{1}{4}$, deren spec. Gew. folglich zwischen 1,28 bis 1,29 beträgt, zum löst darin 4 Th. gepulverten Schwefel auf und fügt dann nach geschehe- ung 6 Th. fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon hinzu. Man fährt weiligem Ersatze des verdampften Wassers mit dem Kochen fort, bis das lantimon gelöst ist. Man giesst dann in eine erwärmte Porcellanmensur verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehenden. — Bei diesem Processe zunächst durch Wechselwirkung zwischen dem Schwefel und dem Natron

auf nassem Wege.

unterschwefeligsaures Natron und Natriumübersulfuret, dann durch Wec
zwischen diesem und dem antimonigen Sulfid dreibasisch-schwefelan
Schwefelnatrium, welches nebst dem unterschwefeligsauren Natron in
keit übergeht und durch Krystallisation von diesem getrennt wird, de
Salz bleibt nach dem Auskrystallisiren des ersteren vollständig in der
zurück. Diese beiden Vorgänge lassen sich somit durch folgende zw
gen ausdrücken:

1) $9NaO$ in Wasser + $16S = 3NaOS^2O^2 + 6NaS + 4S$ in

2) $6NaS + 4S$ in Wasser + $2SbS^3 = 2(3NaS, SbS^5)$ in Wass

Die Ausbeute an krystallisirtem Salze beträgt gegen 16 Gewicht

c) Bringt man die Aetznatronlauge im verdünnten Zustande un
dem Schwefel und Schwefelantimon in Wechselwirkung, so entsteht
schwefeligsaures Natron, sondern antimonsaures Natron und schwefe
res Schwefelnatrium, nämlich:

$18NaO$ in Wasser + $16S + 8SbS^3 = 3NaOSbO^5 + 5(3NaS, SbS^5$

Das sauerstoffantimonsaure Natron bleibt ungelöst, das Schwefel
geht in die Lösung über. Dieses Verfahren, welches von E. Mitsch
rührt, wird von mehreren Pharmakopöen vorgeschrieben. Auf 18
Schwefelantimon und $3^1/_2$ Gewichtsth. Schwefel wird die mittelst 35
krystallisirten kohlensauren Natrons, 13 Gewichtsth. gebrannten Ka
bis 150 Th. Wassers gewonnene verdünnte Aetznatronlauge angewa
dieser die Mischung aus Schwefelantimon und Schwefel unter Umr
Stunden lang in einem eisernen Kessel gekocht. Mit der Abkochun
wie im Vorhergehenden verfahren. Die schliesslich erhaltene Salzlö
wesentlich nur schwefelantimonsaures Schwefelnatrium. Die Ausbeut
felsalz beträgt sehr nahe 30 Theile.

Schwefelantimonsaures Schwefelnatrium.

Das schwefelantimonsaure Schwefelnatrium (
natricus s. Stibio-Natrium sulfuratum), gewöhnlich nach dem
Schlippe'sches oder auch Goldschwefelsalz genannt, bil
oder schwach gelblich gefärbte tetraëdrische Krystalle, deren
setzung den Verhältnissen $3NaS, SbS^5 18HO = 479{,}6$ entsprec
demnach in 100 Th. 24,44 Schwefelnatrium (Natriumsulfuret),
timonsulfid und 33,76 Wasser enthalten. An der Luft werd
flächlich braun durch Ausscheidung von Schwefelantimon, in
Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure und des atmo
Sauerstoffs, doch erstreckt sich die Zersetzung nicht weit.
3 Th. kaltem, viel mehr in heissem Wasser, nicht in Weing
Wird die wässerige Lösung mit fein gepulvertem metallisch
gekocht, so wird unter Reduction des Antimonsulfids zu antim
fid ein Theil des Metalls aufgenommen, und beim Erkalten de
scheidet sich ein Theil des antimonigen Sulfids als amorphes
Schwefelantimon ab, jedoch durch etwas übersaures schwef
saures Schwefelnatrium verunreinigt, welches aber durch Di
etwas Weinsäurelösung entfernt werden kann. Dasselbe findet
wenn die Lösung des schwefelantimonsauren Schwefelnatriums
niger Säure gekocht wird, doch entsteht hierbei gleichzeitig an
Natron. Dagegen wird beim Kochen der Lösung mit Schw
nichts von letzterem aufgenommen. Hierdurch unterscheiden s
antimonsauren Alkalien wesentlich von den sulfantimonigsau
eine Lösung von sulfantimonsaurem Schwefelnatrium tropfe
Lösung eines Schwermetalloxydsalzes zugefügt, so dass letzter
schuss bleibt, und dann das Ganze bis zum Sieden erhitzt,

ermenge von Schwefelmetall und Antimonsäure nieder. Verfährt man agegen in umgekehrter Weise, so ist der Niederschlag eine Verbindung on Antimonsulfid mit einem Schwermetallsulfuret, und die Lösung enthält n neutrales Natronsalz (Rammelsberg).

Dessen Verhalten zu Säuren.

§ 382. Säuren fällen aus der Lösung des sulfantimonsauren Schwe-lnatriums die Sulfantimonsäure (Antimonsulfid) nieder, indem hierbei das chwefelnatrium auf Kosten von Wasser in Schwefelwasserstoff, welcher asförmig entweicht, und Natriumoxyd übergeführt wird, welches letztere it der angewandten Säure sich vereinigt. Hierauf nun beruht die Ge-innung des als Arzneimittel angewandten Antimonsulfids oder Gold-chwefels.

Darstellung des Goldschwefels.

Man löst zu diesem Behufe 16 Th. von dem Sulfosalz in der 4fachen Menge Vasser auf, filtrirt, wenn nöthig, und verdünnt das Filtrat noch mit gleich viel einem Wasser. Andererseits verdünnt man in einem irdenen Topfe 5 Th. reine oncentrirte Schwefelsäure (man kann gewöhnliche englische Schwefelsäure be-utzen, doch muss man dieselbe vorher durch Verdünnung mit 6—8 Th. Wasser nd Absetzenlassen vom Blei und darauf durch Behandlung mit Schwefelwasser-toffgas vom Arsen befreien) mit der 20fachen Menge Wasser und giesst unter tetem Umrühren mit einem hölzernen Stabe die Salzlösung in die Säure ein, welche zuletzt etwas vorwaltend bleiben muss, um eine etwaige Einmengung von Schwefeleisen zu verhüten. Man lässt absetzen, entfernt die überstehende Flüs-sigkeit durch Abgiessen oder mittelst eines Glashebers, giesst den Bodensatz auf ein doppeltes Seihetuch von gebleichter Leinwand mit zwischenliegendem Fliess-papier, lässt gut abtropfen, bringt dann den Rückstand vorsichtig in den Topf zurück, zerrührt ihn mit frisch ausgekochtem Wasser, lässt abermals absetzen und verfährt weiter wie im Vorhergehenden. Man wiederholt diese Operation noch 3—4 mal, d. h. bis die abfliessende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr röthet, presst dann den Niederschlag vorsichtig aus, zerbröckelt den Pressrück-stand mit den Fingern, lässt in einem Spahnsiebe über weissem Fliesspapier in gelinder Wärme vollständig austrocknen und zerreibt endlich zu feinem Pulver. Die Ausbeute wird 6 Th. oder etwas darüber betragen.

Goldschwefel.

Der also bereitete Goldschwefel ist ein feines, lockeres, fast ge-ruch- und geschmackloses Pulver von dunkler orangerother Farbe, bei 100° getrocknet in 100 Th. 60,6 Antimon und 39,4 Schwefel enthaltend. Bei Ausschluss der Luft erhitzt, entweicht Schwefel und es bleibt schwar-zes antimoniges Sulfid zurück. In einem Strome Wasserstoffgases erhitzt, giebt Antimonsulfid: Schwefelwasserstoff, Schwefel und Antimonmetall. Beim Erhitzen mit Cyankalium verhält es sich dem antimonigen Sulfid gleich, nur beträgt die Menge des reducirten Metalles weniger; bei gleich-zeitig vorhandenem freien Schwefel wird gar kein Metall reducirt, sondern es geht dasselbe ganz in Sulfosalz über. — Wasser und Weingeist nehmen von gut ausgewaschenem Goldschwefel nichts auf, ebenso auch eine wässerige Lösung von Weinsäure, es sei denn, dass sich in Folge länge-rer und nicht sorgfältiger Aufbewahrung etwas antimonige Säure darin erzeugt habe, in welchem Falle die abfiltrirte weinsaure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser mehr oder weniger röthlichgelb getrübt wird. Chlorwasserstoffsäure mit Antimonsulfid erwärmt, zersetzt es unter Ent-wickelung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefel und Erzeu-gung von antimonigem Chlorür, welches in die salzsaure Flüssigkeit übergeht, nämlich: $SbS^5 + 3HCl = 3HS + 2S + SbCl^3$.

Mit Wasser abgerieben und dann in einem verschlossenen Gefässe mit Salmiakgeist digerirt, wird es vollständig oder fast vollständig aufge-

nommen. Eine Auflösung von officinellem kohlensauren Amm nimmt dagegen nur sehr wenig davon auf. Aetzkali- und Aet sigkeit dagegen entfärben es augenblicklich und führen es in saures Sulfuret und sauerstoffantimonsaures Alkali über, welc ungelöst bleibt, wenn Natronlauge oder concentrirte Kalilauge maass angewandt wurde, nämlich:

$$18NaO \text{ in Wasser} + 8SbS^5 = 5(3NaS, SbS^5) + 3(NaOSbO$$

Aehnlich verhalten sich die Lösungen von kohlensaure wenn Goldschwefel damit gekocht wird. Beim Erkalten sch wenn kohlensaures Natron angewandt wurde, viel antimonsa ab, aber kein Schwefelantimon, wie es bei Anwendung von Sulfid der Fall ist. Zweifach-kohlensaure Alkalien sind ohn (Unterschied vom Schwefelarsen). — Mit sauren Pflanzensäften, u. dgl. längere Zeit in Berührung, erleidet Goldschwefel allmäl setzung; es wird Schwefelwasserstoff und antimonige Säure e durch solche Mischungen brechenerregende Wirkung erlangen. aus Goldschwefel und Calomel sind ebenfalls bei längerer Au einer allmälig eintretenden Umsetzung der Gemengtheile unte wirken ebenfalls dann brechenerregend. Es dürfen daher die Plümer'schen Pulver nicht längere Zeit vorräthig gehalten w

Erkennung und Prüfung des Goldschwefels. Man erkennt den Goldschwefel als solchen leicht am äussern A Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre ohne und mit Soda, u wärmen mit officineller Salzsäure in einem Reagircylinder oder Kölb sämmtliche Verhältnisse denen des Mineralkermes unter ähnlichen U Wesentlichen gleich sind. Die Verschiedenheit beider geht, ausser a hinreichend aus den im Vorhergehenden angegebenen besonderen E keiten hervor, und ebenso auch die Reinheit.

Sapo stibiatus. § 383. Spiessglanzseife, *Sulfur auratum saponatum, Sapo sti monialis.* Dieses Präparat, welches gegenwärtig nur noch selten als verordnet wird, ist im Wesentlichen ein Gemisch aus Goldschwefelsal seife in dem Verhältnisse von 1 : 3 und soll nach der gewöhnliche durch Auflösen von 1 Th. Goldschwefel (Antimonsulfid) in Aetzkali schwefelantimonsaures Schwefelkalium und antimonsaures Kali, das Theil ungelöst zurückbleibt, entstehen (vgl. S. 616), Verdünnen und Lösung, Vermischen des Filtrats mit 6 Th. medicinischer Seife und der Mischung bis zur Consistenz einer Pillenmasse bereitet werden. Aufbewahrung, besonders wenn der Zutritt der Luft nicht vollständi ist, erleidet das Präparat eine Zersetzung, das Schwefelantimonsalz allmälig zu antimonig- und endlich zu antimonsaurem Kali. Es ist ziehen, die Spiessglanzseife *ex tempore* zu bereiten, was bei Anwendu schwefelsalzes, dessen Entdeckung ohnedem durch die Spiessgla (*Tinctura s. Liquor saponis stibiati*) veranlasst wurde (Schweigg. Journ. sehr schnell ausgeführt werden kann. Man zerreibt zu diesem Beh Porcellanmörser 1 Th. dieses Salzes möglichst fein und mischt 3 T ver dazu.

Calcaria stibiato-sulfurata. § 384. Schwefelspiessglanzkalk. Ein anderes, gegenwär ziemlich obsolet gewordenes Antimonialmittel ist das ehemals unter *Calx Antimonii c. sulfure Hoffmanni* (*Calcaria sulfurato-stibiata Ph. Bo* kannte Präparat. Nach den meisten Vorschriften sollte es durch Gemisches aus Schwefelantimon und kohlensaurem oder entkohlensä mit oder ohne Zusatz von Schwefel, oder auch auf nassem Wege dur nen eines Gemisches aus Aetzkalk, Goldschwefel und Wasser bere wobei die von den Pharmakopöen vorgeschriebenen Verhältnisse der

mannigfaltig unter einander abweichen und ausserdem auch je nach der Art speciellen Verfahrens die Beschaffenheit des Präparats in Betreff der qualitan und quantitativen Zusammensetzung sehr verschieden ausfällt. Man entgeht diesen Uebelständen, wenn man das Mittel ganz einfach durch inniges hen von amorphem braunrothen Schwefelantimon oder auch Goldschwefel Schwefelcalcium in bestimmten Verhältnissen (etwa wie 1 : 4) bereitet. Man ilt auf diese Weise ein blassbräunliches oder gelbliches Pulver, welches zum sen Theil in Wasser löslich ist, zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit von tischem Geruch und Geschmack, worin Säuren einen reichlichen orangerothen derschlag veranlassen.

55. Arsen.

As = 75.

(Arsenium.)

§ 385. Das **Arsenmetall**, obwohl es natürlich sich vorfindet, war in rer Zeit nicht bekannt; das ἀρσενικόν der griechischen Schriftsteller ist wefelarsen oder Operment. Der Darstellung des metallischen Arsens chieht zuerst mit Bestimmtheit in den Schriften Albert's von Bolldt (gewöhnlich unter dem Namen Albertus Magnus bekannt, welcher der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts Bischof von Regensburg war) vähnung. Das Arsen findet sich im Mineralreiche sowohl gediegen wöhnlich Scherbenkobalt, *Cobaltum in testis*, genannt), als auch vert, nämlich durch Sauerstoff in der Arsenikblüthe (arsenige Säure) und hreren arsensauren Salzen, so im Pharmakolith (arsensaurer Kalk), im rodit und Würfelerz (arsensaures Eisenoxydoxydul), im Eisenpecherz sensaures Eisenoxyd), im Olivenerz, Linsenerz, Kupferglimmer und pferschaum (arsensaure Kupfersalze), ferner durch Schwefel im Realgar l im Rauschgelb oder Operment, endlich, und zwar am häufigsten, als erzungsmittel anderer Metalle, besonders des Eisens im Arsenikkies r Giftkies, wovon man zwei Arten zu unterscheiden hat, nämlich chen Giftkies oder Arsenikalkies, = FeAs, und harten Giftkies oder spickel, = FeAs, FeS^2. Aus beiden Arten von Giftkies wird durch itzen bei Luftabschluss metallisches Arsen, und durch Erhitzen bei ftzutritt arsenige Säure gewonnen. Vorkommen des Arsens im Mineralreiche.

Das in den Handel kommende metallische Arsen (gewöhnlich *Cobal-* genannt, obwohl es mit dem wirklichen Kobalt nichts gemein hat) ist weder das natürliche gediegene Arsen, welches Rinden und Topfscherähnliche Bruchstücke, daher der Name Scherbenkobalt, von warzer Farbe ohne metallischen Glanz bildet, oder ist ein aus dem senkiese durch Sublimation gewonnenes Product (Fliegenstein, zuweilen 8 % Schwefelarsen enthaltend, wenn aus Misspickel gewonnen), welches wöhnlich bröckliche, oder aus glänzenden Blättchen bestehende Massen rstellt. Frisch sublimirt besitzt das Arsen eine stahlgraue Farbe und rken Metallglanz, ein spec. Gew. sehr nahe an 6. An der Luft läuft leicht an in Folge oberflächlicher Oxydation (Suboxyd), wird blind und rbt sich bräunlich grauschwarz, ist geruchlos, spröde, geht, bei Ausschluss r Luft bis zum beginnenden Glühen erhitzt, unmittelbar aus dem festen den dampfförmigen Zustand über, und der Dampf verdichtet sich in m kälteren Theile des Apparats zu einem metallischglänzenden Sublimat der, bei grössern Mengen, zu einer Kruste von glänzenden blätterigen rystallen. Arsenmetall.

Gewinnung krystallisirten Arsens.

Behufs der Gewinnung von sehr schönen Krystallen verfährt
Bette's Angabe sehr zweckmässig folgendermaassen: man füllt ein
Arzneiglas mit nicht zu dickem Boden zur Hälfte mit zerkleinert
Scherbenkobalt, verschliesst die Oeffnung lose mit einem Kreidestöp
Glas in einen bereits etwas Sand enthaltenden hessischen Tiegel von
Grösse, umgiebt es bis zur Hälfte mit Sand, die andere Hälfte mit
dann den Tiegel anfangs sehr allmälig und endlich bis zum schwa
stülpt, sobald die Sublimation im Gange ist, einen andern Tiegel da
hält das Feuer noch eine kurze Weile und entfernt hierauf die Kohl
des langsamen Erkaltens bilden sich die schönsten Krystalle, welc
längerer Zeit ihre Festigkeit unverändert bewahrt haben.

Entweicht der Arsendampf in die Luft, so geht der
Aufnahme von Sauerstoff in arsenige Säure über und entw
einen höchst widerlichen knoblauchartigen Geruch, dessen A
Arsen höchst charakteristisch ist und zur schnellen Erkennu
führt, sowohl wenn es in reiner Form vorliegt, als auch in
natürlich vorkommenden Verbindungen mit anderen Metallen,
lich die arsenreichen Verbindungen desselben mit Eisen (
Kobalt (Arsenikkobalt, Speiskobalt), Nickel (Kupfernickel, A
Kupfer (Condurrit, Weisskupfer).

Erkennung der Arsenmetalle.

Man hat zu diesem Behufe nur nöthig, eine kleine Probe von
fenden Körper auf der Kohle mittelst des Löthrohrs zu erhitzen -
kommt sogleich zum Vorschein, auch entsteht auf der Kohle ein
arseniger Säure in Folge der stattgefundenen Oxydation der Arsen
atmosphärischen Sauerstoff. Der Beschlag ist weiss, in dünnen L
und lässt sich durch blosses Erwärmen mit der Löthrohrflamme so
forttreiben. Bläst man ihn heftig mit der Reductionsflamme an, so
er mit einem schwachen hellblauen
bei der Knoblauchgeruch ebenfalls w
wird. — Man kann auch eine e
Probe des fraglichen Körpers in ei
einem Ende durch Ausziehen und
verschlossenen Glasröhre (Fig. 138)

Fig. 138.



Sublimirkölbchen (Fig. 139) über der Weingeist- oder Gaslampe erh
Arsen sublimirt ohne Rückstand, die genannten Arsenmetalle geben e

Fig. 139.



Sublimat und hinterlassen mehrentheils einen arsenärmeren Rückstan
der untere Theil der Röhre mit einer kantigen Feile abgeschnitten, u
wo das Sublimat sich befindet, erhitzt, um es herauszutreiben, so wi
lauchgeruch sogleich bemerkbar.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur findet, wie schon erwähnt, eine Oxydation des Arsens zunächst zu Arsensuboxyd, sodann zu arseniger Säure statt, besoders wenn es befeuchtet dem Zutritt der Luft dargeboten wird. *Aufgehäufte* Massen von gepulvertem Arsen sind schon auf diese Weise in Selbstentzündung gerathen. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Arsen nicht zersetzt, doch wird es, damit in Berührung, arsenhaltig, da letzteres, wenn nicht frisch bereitet, stets oberflächlich oxydirt ist, und das Wasser aus dieser dünnen Oxydschicht arsenige Säure aufnimmt, und auch durch seinen Luftgehalt eine weitere Bildung von letzterer veranlasst. Mit conc. Kalilauge gekocht, wird Arsen unter Entwickelung von Wasserstoffgas als arsenigsaures Kali aufgenommen. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird Arsen leicht zu arseniger Säure oxydirt, besonders in der Wärme. Chlorwasserstoffsäure und vegetabilische Säuren verhalten sich Arsen gegenüber dem Wasser ähnlich, d. h. sie rufen nur unter Vermitteluug der Luft eine Oxydation hervor.

Erkennung des Arsens im Allgemeinen.

Dagegen geht aus allen, oxydirtes Arsen enthaltenden, Verbindungen bei *Digestion* derselben mit wässeriger Salzsäure das oxydirte Arsen leicht in die wässerige Salzsäure über, und wird eine solche Lösung mit metallischem Zink (am besten in Form von Blechabschnitzeln) in Wechselwirkung gebracht, so wird in gleichem Moment durch das Zink Wasserstoff und Arsen frei gemacht. Ein Theil des letzteren scheidet sich, das Zink mit einem schwarzen Ueberzug überkleidend, metallisch ab, während ein anderer Theil im Momente des Freiwerdens mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung, AsH^3, eingeht, welche dem übrigen Wasserstoff sich beimengt, so dass nicht reines, sondern arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas auftritt, dessen Arsengehalt, sei er auch noch so gering, sehr leicht nachgewiesen werden kann. Daher auch die vielfache Benutzung dieser Thatsache zur Erkennung der Gegenwart von oxydirtem Arsen unter Umständen, wo eine anderweitige Erkennungsweise sehr schwierig ist.

Fig. 140.



§ 386. Fig. 140 stellt einen zu diesem Zwecke sehr geeigneten Apparat dar. Derselbe besteht aus einer Gasentwickelungsflasche *A*, worin zunächst einige

Gewinnung krystallisirten Arsens.

... arsenfreien Zinkblechs (schlesis...
... ragen worden sind, und welche ...
... öpsel verstopft wird. In die mit...
... hterröhre eingelassen, welche bis na...
... gleich unterhalb des Stöpsels ausm...
... schenkeligen Gasausführungsrohrs, in ...
... ies Stöpsels ausmündende kurze Sch...
... nen, ein wenig Baumwolle lose eingesc...
... urückzuhalten) eines zweischenkeligen R...
... mit einem Hahne versehen und mit einer ...
... ausgezogenes offenes Ende etwas nach Auf...
... aer letztern Röhren ist durch einen in beid...
... welcher gleichzeitig dazu dient, dem Ro...
... m durchströmenden Gase mehr Berührungsflä...
... n Kautschuckrohr bewirkt. Der äussere län...
... Gasausführungsrohrs taucht in eine verdünnte ...
... lenstein. Das Gasentwickelungsgefäss selbst ...
... efässe, worin es erforderlichen Falls mit kalten...
... ...

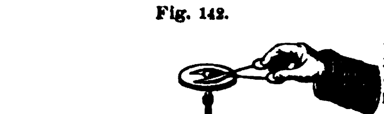
... chdem der Apparat in der eben beschriebenen Wei...
... st, durch die Trichterröhre verdünnte reine Schwef...
... chwefelsäure auf 5 Th. Wasser) in die Flasche geg...
... tritte oder bis zu ²/₃ davon angefüllt werde, so begin...
... Entwickelung von Wasserstoffgas, welches, wenn der ...
... talen Gasausführungsrohres geschlossen ist, durch die a...
... nlösung einströmt, welche dadurch, wenn das Zink frei ...
... Antimon, Phosphor und Schwefel, auch nach längerer Z...
... det. Wird nun nach einiger Zeit und nachdem somit all...
... aus dem Apparat ausgetrieben ist, der Hahn des horizo...
... so entweicht das Gas durch dieses, kann durch Annäheru...
... erze entzündet werden und brennt unter den angegebenen...
... ser kaum sichtbarer Flamme, welche auch auf eine unmitt...
... e Porcellanplatte nichts Farbiges absetzt. Giesst man aber ...
... en Hahn wieder geschlossen, von der, oxydirtes Arsen enthalt...
... eit durch die Trichterröhre etwas ein, so wird die Gasent...
... und man muss, um dieselbe zu mässigen, kaltes Wasser i...
... iessen. Die Höllensteinlösung trübt sich und nimmt allmälig ...
... an, indem darin durch das hindurchströmende arsenwasserst...
... metallisch abgeschieden wird, wobei gleichzeitig das Arsen ...
... ich oxydirt und als solche in die Lösung übergeht. Wird ...
... geöffnet und das austretende Gas entzündet, wobei man den ...
... ffnet, dass die Flamme nur eine geringe Ausdehnung habe, s...
eine deutliche bläuliche Färbung, s...
eine unmittelbar darüber gehaltene P...
in Folge der durch die Abkühlung ...
hemmten Luftzutritt veranlassten un...
Verbrennung, unverbranntes Arsen in...
bräunlich-schwarzen Fleckens ab (F...
cher beim Befeuchten mit einer Chlo...
sehr schnell verschwindet (Unterschi...

Fig. 141.



...flecken, welche durch Chlornatronflüssigkeit nicht aufgelöst werd...
Porcellanplatte oder am beste...
eines Porcellantiegels nicht unm...
Flamme, sondern etwas oberhalb...
halten, so wird die Verbrennu...
nicht gehindert und es lagert sic...
sondern arsenige Säure auf das ...
(Fig. 142). Diese ist allerdings unm...
zu erkennen, wohl aber wenn ma...

Fig. 142.



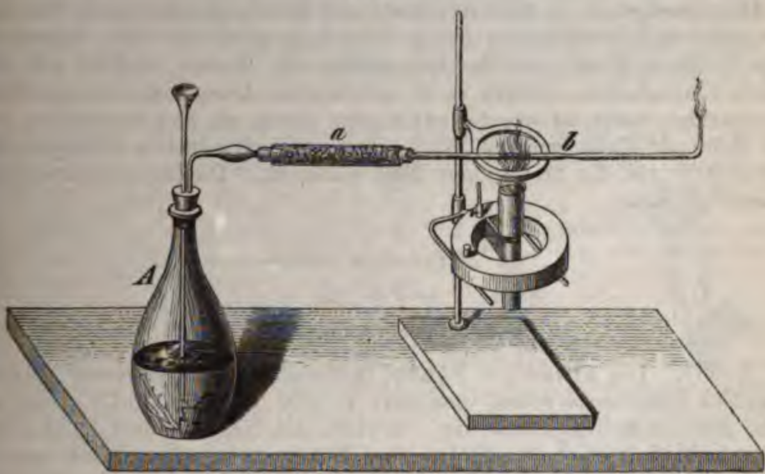
... mittelst eines Glasstabes mit etwas verdünnter Salzsäure b...
... Schwefelwasserstoffwasser aufgiesst — es entsteht eine citrongelbe...

monige Säure giebt unter gleichen Verhältnissen eine orangerothe Trübung); oder man befeuchtet den Deckel, anstatt mit Salzsäure, mit einer schwach ammoniakalischen verdünnten Höllensteinlösung — es entsteht ein dottergelbe Trübung (antimonige Säure giebt unter ähnlichen Verhältnissen anfangs keine Reaction, aber bei gelindem Erwärmen des Deckels entsteht eine Schwärzung). — Wird gleichzeitig mit dem Versuche behufs der Aufsammlung von arseniger Säure innerhalb des Porcellandeckels das Rohr, durch welches das Gas strömt, durch eine untergesetzte Weingeist- oder Gaslampe an einer Stelle stark erhitzt, so erleidet das hindurchströmende Arsenwasserstoffgas an der erhitzten Stelle zum Theil eine Spaltung in seine Bestandtheile und es lagert sich oberhalb der erhitzten Stelle metallisches Arsen ab (Unterschied von Antimonwasserstoff, welcher unter ähnlichen Verhältnissen metallisches Antimon unmittelbar an der erhitzten Stelle sowohl auf die innern Wandungen des Rohres, als auf den innen befindlichen Glasstab absetzen würde).

Marsh-scher Apparat.

Zur Ausführung dieses Versuchs allein kann auch ein in nachstehender Weise (Fig. 143) construirter einfacherer Apparat benutzt werden. In der Flasche *A* wird mittelst Zinks und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, welches beim Hindurchströmen durch das, Stücke von Chlorcalcium enthaltende, Rohr *a* die Feuchtigkeit abgiebt. Nachdem die Gasentwickelung eine Zeitlang angedauert hat und somit alle atmosphärische Luft aus dem

Fig. 143.



Apparate ausgetrieben ist, erhitzt man das Rohr *b* an einer Stelle bis zum Glühen und zündet gleichzeitig das ausströmende Gas an. Sind nun Zink und Schwefelsäure arsenfrei, so bleibt das Rohr oberhalb der erhitzten Stelle rein, auch zeigt die Flamme des brennenden Gases keine bläuliche Färbung. Man umgiebt nun das Gasentwickelungsgefäss mit kaltem Wasser und giesst durch die Trichterröhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit ein. Alsbald kommen nun bei vorhandenem Arsen die beiden angeführten Erscheinungen zum Vorschein. Schneidet man nach dem Erkalten mit Hilfe einer kantigen Feile das abgenommene Rohr unterhalb des Sublimats ab, und treibt durch Erhitzen letzteres heraus, so giebt sich alsbald der charakteristische Knoblauchgeruch zu erkennen. Oder taucht man das Rohr mit seinem Inhalt in etwas verdünntes Bromwasser, so wird das metallische Sublimat aufgelöst; giesst man nun die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, lässt das überschüssige Brom an der Luft verdunsten und fügt dann zu dem Reste Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht eine gelbe Trübung durch Abscheidung von Schwefelarsen (Antimon würde unter gleichen Verhältnissen eine orangerothe Trübung geben).

Die Höllensteinlösung, durch welche arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas hindurchgeströmt ist, enthält, wie schon erwähnt, arsenige Säure und mehrentheils noch unzersetztes Silbersalz und freie Salpetersäure; wird nun zu derselben tropfenweise verdünnter Salmiakgeist zugesetzt, so entsteht darin ein dottergelber

Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, welcher bei weiterem Zusatz von Salmiakgeist wieder verschwindet. Die entstandene arsenige Säure kann ausserdem noch auf die Weise nachgewiesen werden, dass man das noch vorhandene Silbersalz durch Salzsäure niederschlägt und nach Abfiltriren des Chlorsilbers das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt — es entsteht ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen. — Man bezeichnet gewöhnlich die oben beschriebene Erkennungsweise des Arsens durch Erzeugung von Arsenwasserstoffgas mit dem Namen Marsh'sche Probe, nach dem engl. Chemiker Marsh, welcher zuerst dieses Verfahren zu solchem Zweck angewandt.

Die quantitative Bestimmung des Arsens geschieht entweder in der Form von arsenigem Sulfid (vgl. S. 642) oder von arsensaurer Ammoniak-Magnesia (vgl. S. 640 und 650).

1. Arsen und Sauerstoff.

Arsen-sauerstoff-verbindungen.

Arsen vereinigt sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen, Arsensuboxyd, AsO, arsenige Säure, $AsO^3 = 99$, und Arsensäure, $AsO^5 = 115$, erzeugend. — Das Arsensuboxyd ist die grauschwarze Substanz, in welche sich metallisches Arsen beim Liegen an der Luft verwandelt. Beim Erhitzen, ebenso bei der Behandlung mit Wasser, sauren und alkalischen Flüssigkeiten, zerfällt es in metallisches Arsen und arsenige Säure. Die arsenige Säure ist wie die antimonige Säure ein amphoterisches Oxyd und giebt mit Weinsäure und Kali ein dem Brechweinstein ähnliches Salz, in welchem sie die Stelle einer Base einnimmt. Die Arsensäure ist ausschliesslich Säure.

a. Arsenige Säure.

$AsO^3 = 99.$

(Acidum arseniosum.)

Weisser Arsenik.

§ 387. Die arsenige Säure, gewöhnlich auch kurzweg weisser Arsenik *(Arsenicum album)* genannt, in 100 Th. aus 75,75 Arsen und 24,25 Sauerstoff bestehend, wird entweder als Nebenproduct beim Rösten der arsenhaltigen Kobalt-, Nickel- und Zinnerze gewonnen, indem man die von den Erzen abziehenden Dämpfe zur Condensation der arsenigen Säure in horizontale Kanäle oder Kammern leitet, oder sie wird in eigenen Hütten (Gifthütten) erzeugt durch Rösten von Arsenikkies bei Zutritt der Luft. Das Eisen wird zu Eisenoxyd oxydirt und bleibt als solches auf dem Herde zurück; das Arsen geht in arsenige Säure über, welche man in den eben erwähnten Kammern oder horizontalen Kanälen (Giftfängen) sich condensiren lässt. Das reine Arsenikeisen (Arsenikalkies, weicher Giftkies) giebt hierbei reine pulverige arsenige Säure, das schwefelhaltige Arsenikeisen (harter Giftkies oder Misspickel) giebt eine von schwefeliger Säure mehr oder weniger durchdrungene arsenige Säure. Das pulverige Sublimat kommt theils in diesem Zustande unter dem Namen Giftmehl unmittelbar in den Handel, theils wird es nachträglich noch einer wiederholten Sublimation unterworfen (raffinirt), und zwar in der Art, dass die arsenige Säure dabei zu einer durchscheinenden glasigen Masse (Arsenikglas) zusammenschmilzt. Das Arsenikglas, eine compacte, durchscheinende, farblose oder schwach gelbliche glasige Masse, ist amorphe arsenige Säure. Mit der

wird es allmälig von aussen nach dem Innern zu undurchsichtig, weiss-porcellanartig, indem es in krystallinische arsenige Säure sich ndelt und dabei am spec. Gew. abnimmt. Das spec. Gew. der gla- Säure ist nämlich 3,7385, das der porcellanartigen = 3,699 (Gui-). Der Uebergang der amorphen arsenigen Säure in krystallinische auf nassem Wege sehr schnell vor sich und ist hier von Lichtent- lung begleitet. Wird nämlich zerriebene glasige arsenige Säure mit äure in der Hitze behandelt, so wird davon eine grössere Menge ge- als die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst zu halten ag. Dieses Mehr scheidet sich nun beim Erkalten krystallinisch ab, man bemerkt im Dunkeln, wie die Entstehung eines jeden Krystalls einem blitzähnlichen Leuchten begleitet ist. Werden die entstande- Krystalle mit der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden sind, von m erwärmt, so werden sie wieder gelöst und entstehen beim Erkal- on Neuem, aber ohne Lichtentwickelung. Auf einem Porcellanscher- Glas oder Platinblech erhitzt, verdampft die arsenige Säure, ohne r zu schmelzen, als ein weisser geruchloser Rauch; kommt aber die- Rauch mit reducirenden Substanzen in Berührung, so tritt sogleich der llende knoblauchartige Geruch des Arsendampfes hervor. Dies ist der Fall, wenn man etwas davon auf glühende Kohlen oder ein glü- s Eisenblech streut. Arsenige Säure.

m bei diesem Versuche das Arsen nicht blos durch den Sinn des Geruchs, rn auch durch den Sinn des Gesichts nehmbar zu machen, führt man densel- n einer Glasröhre aus von der in Fig. dargestellten Form. Man bringt ein chen von der weissen Substanz in die , so dass es am äussersten Ende (a) des zogenen Theils zu liegen kommt, schiebt einen oder einige frisch ausgeglühte Koh- itterchen darüber, bringt diese zunächst eine untergehaltene Weingeistflamme Glühen und rückt alsbald auch den Theil

Fig. 144.



ie Flamme — die arsenige Säure verdampft und wird beim Hinüberströmen über glühende Kohle zu Metall reducirt, welches oberhalb der erhitzten Stelle in weitern Theil der Röhre zu einem metallisch glänzenden grauschwarzen Subli- ich verdichtet. Man schlägt nach dem Erkalten den ausgezogenen Theil der e ab und hält dann den Theil der Röhre, wo das Sublimat sich befindet, eine Weile schräg oberhalb der Flamme, die untere Oeffnung mit dem Finger hliessend — das Arsen ist nun auch leicht durch den Geruch wahrzunehmen.

§ 388. Vom Wasser wird die pulverige arsenige Säure schwierig be- , daher auch nur langsam gelöst, ganz besonders wenn etwa fettige tanzen gleichzeitig vorhanden sind. In der Siedehitze geht die Auf- g schneller vor sich; bei anhaltendem Sieden kann das Wasser all- wohl $^1/_{12}$ — $^1/_{10}$ arsenige Säure aufnehmen. Wird die Flüssigkeit beiss von dem Ungelösten abgegossen, so scheiden sich beim Erkal- gegen $^2/_3$ von dem Aufgelösten aus in Gestalt von kleinen durchschei- en oktaëdrischen oder tetraëdrischen Krystallen, so dass also die er- te Lösung etwa $^1/_{36}$—$^1/_{30}$ und nach längerer Zeit noch weniger da- zurückhält. Wird arsenige Säure in der Siedehitze in Kalilauge bis Sättigung gelöst, so krystallisirt während des Erkaltens ebenfalls ein l davon heraus, aber in geraden rhombischen Prismen (2gliedrig). Die nige Säure ist also, wie die antimonige Säure, dimorph (vgl. S. 611). Verhalten der arsenigen Säure gegen Wasser.

Verhalten der wässerigen Lösung der arsenigen Säure gegen Reagentien:

Die wässerige Lösung der arsenigen Säure ist farb- und geruchlos, schmeckt etwas herb und schwach metallisch, hintennach süsslich, wird von Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt, bei vorgängigem oder nachträglichem Zusatze von etwas Salzsäure gelb gefällt. Der Niederschlag ist arseniges Sulfid, $AsS^3 = 123$, und entsteht ausserdem noch, wenn die Lösung der arsenigen Säure mit Salzsäure versetzt, dann bis nahe zum Sieden erhitzt und hierauf tropfenweise aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron zugesetzt, und mit der Erhitzung fortgefahren wird (Unterschied vom Zinn, welches unter gleichen Verhältnissen keinen Niederschlag von Schwefelzinn giebt); doch enthält der in letzterer Art gewonnene Schwefelarsenniederschlag mehr oder weniger freien Schwefel eingemengt.

a. Schwefelwasserstoff.

Der durch Schwefelwasserstoff in einer Lösung von arseniger Säure erzeugte gelbe Niederschlag ist in Schwefelammoniumflüssigkeit löslich, ebenso aber auch in säurefreien, einfach- und zweifach-kohlensauren Alkalien (Unterschied von dem sehr ähnlichen Cadmiumniederschlage), wird dagegen auch von erwärmter Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt (Unterschied von dem einigermassen ähnlichen Zinnsulfidniederschlage). Die alkalische Lösung enthält bei Anwendung von Schwefelammonium (oder andern Schwefelalkalimetallen) ein sulfarsenigsaures Schwefelsalz, bei Anwendung von alkalischen Oxyden ausserdem ein Sauerstoffsalz, nämlich:

$$4AsS^3 + 5KO \text{ in Wasser} = 2KO, AsO^3 + 3(KS, AsS^3) \text{ in Wasser.}$$

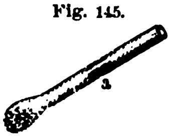
Aus der alkalischen Lösung wird bei Uebersättigung mit einer Säure, z. B. Salzsäure, alles Arsen wieder als Schwefelarsen gefällt, nämlich:

$$(2KO, AsO^3 + 3[KS, AsS^3]) + 5HCl = 5KCl + 5HO + 4AsS^3.$$

Wird die ammoniakalische Lösung des arsenigen Sulfids durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vollständig zersetzt, so fällt Schwefelsilber nieder, während arsenigsaures Silberoxyd in die ammoniakalische Lösung übergeht, nämlich: AsS^3 in Salmiakgeist $+ 5AgONO^5 = 3AgS + 5(AmONO^5) + 2AgO, AsO^3$ in Salmiakgeist.

Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun bei vorsichtigem Zusatze von Salpetersäure einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. — Ist das Schwefelarsen mit überschüssigem Schwefel gemengt, wie es z. B. mit dem durch unterschwefeligsaures Natron in der oben angegebenen Weise erhaltenen der Fall ist, so ist der in letzter Instanz entstehende Silberniederschlag nicht gelb (arsenigsaures Silberoxyd), sondern braunroth (arsensaures Silberoxyd). — Wird der Schwefelarsenniederschlag mit einem Uebermaasse von Cyankalium und gepulvertem Magnesit (um Schmelzung zu verhindern) gemengt, das Gemenge scharf ausgetrocknet und dann in einem Kölbchen (Fig. 145) erhitzt, so entsteht Rhodankalium und metallisches Arsen sublimirt auf, doch bleibt ein Theil des Schwefelarsens als Sulfosalz in dem Rückstande, daher auch bei eingemengtem Schwefel das metallische Sublimat wohl ausbleiben kann.

Fig. 145.



Reduction des Schwefelarsens zu Metall.

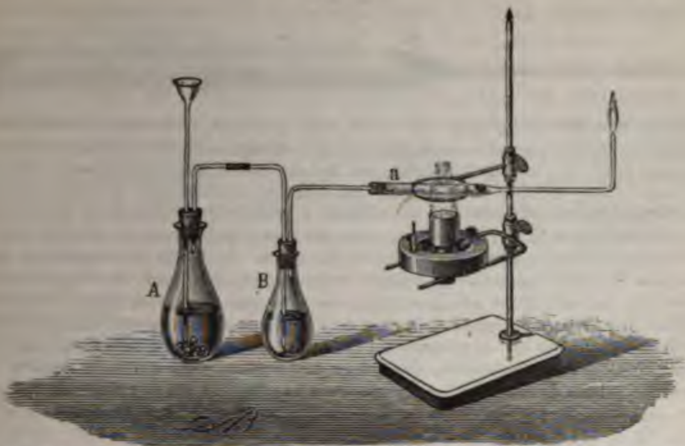
Die partielle Ueberführung des Schwefelarsens in regulinisches Arsen findet auch statt, wenn dasselbe mit wasserleerem kohlensauren Natron gemengt in einem Strome trockenen Wasserstoffgases erhitzt wird. Zur Ausführung dieser Operation dient der durch nachstehende Fig. 146 dargestellte Apparat. In *A* wird mittelst Zinks und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, dieses strömt durch die in *B* enthaltene concentr. Schwefelsäure und wird dadurch ausgetrocknet. In *a* ist die wohl ausgetrocknete Mischung aus Schwefelarsen und kohlensaurem Natron enthalten. Nachdem die Gasentwickelung eine Weile angehalten, somit alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, wird die Lampe entzündet, die Flamme aber anfangs tief und sehr klein gehalten, und nur allmälig bis nahe zum Schmelzen des Röhreninhalts gesteigert (Berzelius).

Wird der Schwefelarsenniederschlag mit einem Uebermaas eines Gemenges aus reinem kohlensauren und salpetersauren Natron gemischt und die Mischung in kleinen Portionen in einen glühenden Porcellantiegel eingetragen, so entsteht schwefelsaures und arsensaures Natron, welche mit Wasser aufgenommen eine

Flüssigkeit liefern, woraus beim Zusatze einer ammoniakalischen Bittersalzlösung arsensaure Ammoniak-Magnesia niederfällt. Dieselbe Verbindung kann aber aus dem Schwefelarsen auch auf nassem Wege erzeugt werden, wenn letzteres mit

Ueberführung des Schwefelarsens in arsensaure Ammoniak-Magnesia.

Fig. 146.

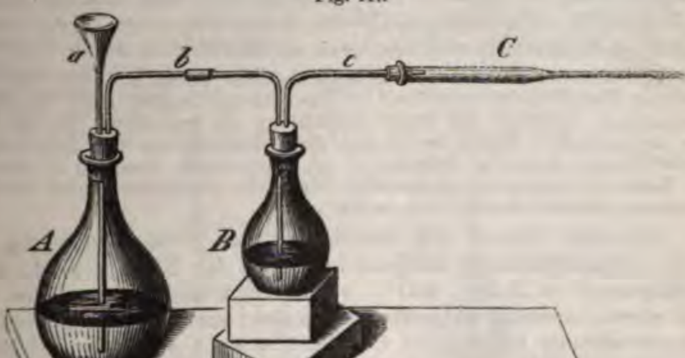


Salzsäure unter allmäligem Zusatz aufgelösten chlorsauren Kali's erwärmt, die Lösung dann zunächst mit Salmiakgeist und hierauf mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung versetzt wird. Aus diesem Niederschlage kann ebenfalls leicht metallisches Arsen abgeschieden werden, wenn derselbe mit etwas Cyankalium und Magnesit gemengt, dann scharf ausgetrocknet und das Gemenge endlich in ähnlicher Weise, wie im Vorhergehenden von Schwefelarsen selbst angegeben, behandelt wird. Doch ist hier die Reduction vollständig, und es geht das Cyankalium in cyansaures Kali über.

Abscheidung von metallischem Arsen daraus.

Dieses letztere Experiment (Abscheidung des Arsengehalts des arsensauren Magnesianiederschlages in regulinischer Form) kann in sehr netter und präciser Weise unter Benutzung des nachstehehenden Apparates (Fig. 147) werden. *A* ist eine geräumige Flasche zur Entwickelung von Kohlensäuregas. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von

Fig. 147.



Marmor oder festem Kalkstein (nicht Kreide, welche keinen constanten Strom giebt) angefüllt. Durch eine Oeffnung des doppelttubulirten Kautschuckstöp[illegible] e Trichterröhre (*a*) bis

Verhalten der wässerigen Lösung der arsenigen Säure gegen Reagentien:

Die wässerige Lösung der arsenigen S
schmeckt etwas herb und schwach metall
von Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärb
träglichem Zusatze von etwas Salzsäure
ist arseniges Sulfid, AsS^3 = 123, und e
Lösung der arsenigen Säure mit Salzs
Sieden erhitzt und hierauf tropfenweis
Natron zugesetzt, und mit der Erhitz
vom Zinn, welches unter gleichen Ve
Schwefelzinn giebt); doch enthält de
felarsenniederschlag mehr oder wenig

a. Schwefelwasserstoff.

Der durch Schwefelwasserstoff in e
gelbe Niederschlag ist in Schwefelamm
in säurefreien, einfach- und zweifach-k
sehr ähnlichen Cadmiumniederschlage
wasserstoffsäure nicht zersetzt (Unter
sulfidniederschlage). Die alkalische l
ammonium (oder andern Schwefelalk
bei Anwendung von alkalischen Ox

$$4AsS^3 + 5KO \text{ in Wasser} =$$

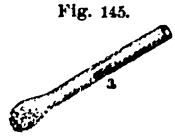
Aus der alkalischen Lösung
Salzsäure, alles Arsen wieder als

$$(2KO, AsO^3 + 3[KS, AsS$$

Wird die ammoniakalische
von salpetersaurem Silberoxyd
während arsenigsaures Silberox
lich: AsS^3 in Salmiakgeist +
in Salmiakgeist.

Die abfiltrirte Flüssigkeit
säure einen gelben Niedersch
felarsen mit überschüssigem
schwefeligsaures Natron in
so ist der in letzter Insta
saures Silberoxyd), sond
Schwe
kalium
dern
einem
und
Schw
bei

Fig. 145.



bleiben kann.

Reduction des Schwefelarsens zu Metall.

Die partielle Uebe
wenn dasselbe mit wa
Wasserstoffgases erhitzt
Fig. 146 dargestellte A
serstoffgas entwickelt
wird dadurch ausgetr
und kohlensaurem Na
somit alle atmosph
det, die Flamme a
Schmelzen des Röh

Wird der S
aus reinem koh
in kleinen Port
schwefelsaures

Kau
er mög
ar sehr n
säure durc
ocknet auf d

re verschwunden
ungefähr in Zwisch
man die Flamme all
das Cyankalium zu M
nden Sublimats zunäc
sich ablagert. — Durch di
atmosphärischen Luft bese

in verdünnter Kalilauge g
ss zugefügt und das Gemi
derschlag wieder aufgenomm
so trübt sich die Flüssigkeit
doch bei weiterem Kochen z
keit enthält nun, nachdem all
dithionigsaures Kali, nämlic
dären Reactionen,

$AsO^3) + 6KOS^2O^2 + 3S +$

n zeigen dieses Verhalten nicht
— Das arsenige Sulfid, AsS^3
unmittelbar als Grundlage für
man die Ueberzeugung hat, da
nengt ist. Gegenfalls muss es i
oniak-Magnesia übergeführt und
S. 650).

arsenigen Säure wird ferner
llensteinlösung; der Niederschla
AsO^4, ist in einem Uebermaass
etersäure löslich, entsteht daher
sses Uebermaass an Ammoniak e
n letzterem Falle, wenn nachträg
sung zugefügt wird.

Lösung des Silberniederschlages läng
des Reagircylinders mit einer spi
und die Flüssigkeit enthält nun Ars

ıochmaligem Zusatze von Silberlösung nun eine braunrothe Trübung (ar- Silberoxyd) eintritt (Unterschied von dem gelben Niederschlage von phos-em Silberoxyd, welcher ein solches Verhalten nicht zeigt). — Wird der ure Silberniederschlag mit einer Lösung von Aetzkali oder Aetznatron so geht dessen Farbe in Schwarz über. Die Flüssigkeit enthält nun Arsensäure, und der schwarze Niederschlag besteht grösstentheils aus hem Silber, nämlich:

$$AgO, AsO^3 + 3NaO \text{ in Wasser} = 2Ag + 3NaO, AsO^5 \text{ in Wasser.}$$

ie verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak *iacum cuprico-sulfuricum Ph. Bor.)* veranlasst in der wässerigen Lö-n arseniger Säure einen gelblich-grünen Niederschlag (Scheel'sches er Schwedischgrün = $2CuO, AsO^3 2HO$), welcher durch Ammoniak nso auch durch verdünnte Kalilösung mit blauer Farbe gelöst wird. c. Ammoniakalische Kupfervitriollösung.

l die ammoniakalische Lösung des arsenigsauren Kupferniederschlages er-o entweicht das freie Ammoniak und der Niederschlag kommt wieder zum ne. Wird dagegen die mittelst fixen Alkali's gewonnene blaue Lösung so entsteht darin ein rother Niederschlag von Kupferoxydul, und die eit enthält neben arseniger Säure auch Arsensäure, letztere aber allein, s Kupfersalz in Ueberschuss angewandt worden war, in welchem Falle er erstere Niederschlag nicht rein roth, sondern wegen eingemengten Ku-s mehr oder weniger dunkelfarbig erscheint. Die abfiltrirte Flüssigkeit chdem sie durch Salpetersäure fast neutralisirt worden, beim allmäligen en von Höllensteinlösung im ersten Falle zuerst einen gelben, dann ro-lerschlag, im zweiten Falle aber nur einen rothen Niederschlag. Ganz erhalten sich anderweitige grüne arsenikalische Kupferfarben (Schweinfur-Wienergrün, Mitisgrün u. s. w.), vergl. S. 580.

mischt man in einem Reagircylinder eine wässerige Lösung von r Säure mit einem gleichen Volum officineller reiner Salzsäure, en Streifen blanken Kupferblechs in die Mischung, so dass letztere herausragt, und lässt dann den Cylinder eine Zeitlang in sieden-sser tauchen, so nimmt das Kupfer eine braunschwarze Farbe an ige Säure und ebenso schwefelige Säure bringen unter gleichen issen eine ähnliche Reaction hervor) durch Bildung eines Ueber-n Arsenkupfer (Cu^5As nach G. Lippert. Bei antimoniger Säure Ueberzug Antimonkupfer, bei schwefeliger Säure Schwefelkupfer.). d. Salzsäure und metallisches Kupfer.

l der angelaufene Kupferstreifen herausgenommen, mit Wasser abgespült, in einem Destillirkölbchen mit der 8fachen Gewichtsmenge officineller

Fig. 149.



Eisenchloridflüssigkeit (von 15 % Eisengehalt) und $^1/_4$ soviel Salzsäure übergossen, der Kolben dann mit einem durchbohrten Kautschuckpfropfen und dreischenkeligem Gasableitungsrohre, dessen äusserer verticaler Schenkel innerhalb einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage ausmündet, versehen und die Destillation über der Weingeistlampe mit unterlegtem Drahtnetze in mässiger Wärme oder aus dem Chlorcalciumbade ausgeführt (Fig. 149), bis fast alles Flüssige überdestillirt ist, so ist das Arsen als Chlorarsen in dem Destillate enthalten und kann durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden (Antimonkupfer, in gleicher Weise behandelt, giebt kein antimonhaltiges Destillat), während das Kupfer als Kupferchlorür mit dem theilweise zu Eisenchlorür reducirten Eisenchlorid in dem Kolben zurückgeblieben ist. — Angenommen, dass das innere, arsenfrei gebliebene Kupfer mindestens ebensoviel betrage, als das in der äussern Arsenkupferverbindung enthaltene, so kann der bei der so eben beschriebenen Reaction stattfindende Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$\overbrace{Cu^5 + Cu^5As}^{395} + \overbrace{8(Fe^2Cl^3 + 210{,}5\,\text{Wasser})}^{2984} =$$
$$5\,Cu^2Cl + 16\,FeCl + AsCl^3 + \text{Wasser}.$$

Der Zusatz von Salzsäure hat zum Zwecke, die Ablagerung von Kupferchlorür zu verhindern.

Diese Abscheidungsweise des Arsens mittelst metallischen Kupfers rührt von Reinsch, die Trennung des Arsens vom Kupfer durch Ueberführung in Chlorarsen und Abdestilliren von Odling her. Die erstere gelingt aber nur gut und leicht, wenn das Arsen als arsenige Säure vorhanden ist, denn bei Arsensäure geht die Reduction nur sehr langsam und unvollständig vor sich (Werther). Bei vorhandenem grossen Uebermaass an Salzsäure geht aber auch in solchem Falle die Abscheidung des Arsens vollständig vor sich (Reinsch).

Wodurch die Giftigkeit der arsenigen Säure beseitigt wird.

Wird eine wässerige Lösung von arseniger Säure mit ungetrocknetem (gallertartigem) Eisenoxydhydrat in Uebermaass digerirt, so wird der Flüssigkeit alle arsenige Säure entzogen und als unlösliches arsenigsaures Eisenoxyd abgeschieden, welches auch in den Flüssigkeiten des Organismus unlöslich ist. Hierauf beruht die Anwendung des feuchten amorphen Eisenoxydhydrats als Gegengift bei Vergiftungen durch arsenige Säure (vgl. S. 536). — Hydratisches Schwefeleisen verwandelt die gelöste arsenige Säure nicht minder schnell in Schwefelarsen und macht dieselbe hierdurch ebenfalls unschädlich. Auch mit Wasser angerührte gebrannte Magnesia, besonders nach längerer Aufbewahrung in einem verschlossenen Gefässe, wirkt in gleicher Weise, durch Bildung von unlöslicher arsenigsaurer Magnesia. — Eine, freies Ammoniak enthaltende, Auflösung irgend eines Magnesiasalzes bringt in einer wässerigen Lösung von arseniger Säure eine Fällung von arsenigsaurer Magnesia hervor, welche durch Zusatz von Ammoniumsalzen (z. B. Salmiak) gelöst wird (Unterschied von Arsensäure), daher auch nicht erscheint, wenn die ammoniakalische Bittersalzlösung bereits viel Ammoniumsalz enthält.

Verhalten der arsenigen Säure gegen Salzsäure,

§ 389. Manche Säuren lösen arsenige Säure in sehr reichlicher Menge auf, so besonders Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure. Auch Weinstein löst arsenige Säure leicht auf und giebt damit ein krystallisirbares Salz, Arsenikweinstein, welches in der Zusammensetzung mit dem Antimonweinstein oder sogenannten Brechweinstein übereinstimmt, aber weit löslicher ist. — Aus der heiss bereiteten Lösung von arseniger Säure in Salzsäure krystallisirt während des Erkaltens ein grosser Theil der arsenigen Säure in oktaëdrischen Krystallen aus, was als Beweis dienen kann, dass die arsenige Säure durch die wässerige Chlorwasserstoffsäure nicht in arseniges Chlorid übergeführt worden ist. Wird aber die Lösung in einem Destillir-

apparate bei Siedehitze verdunstet (S. 643 Fig. 149), so destillirt doch ein grosser Theil des Arsens als Chlorarsen über. Besonders ist dies der Fall, wenn die Chlorwasserstoffsäure concentrirt ist, oder wenn die arsenige Säure haltige Flüssigkeit mit Schwefelsäure und einem Uebermaasse von Kochsalz der Destillation unterworfen wird, so dass man hierauf ein Verfahren gegründet hat, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen das Arsen zu isoliren und nachzuweisen (F. C. Schneider). Schwefelwasserstoff und metallisches Zink verhalten sich gegen solche Lösungen von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure wie oben S. 637 angegeben. Wird zu einer säurehaltigen Lösung von arseniger Säure von einer Lösung von übermangansaurem Kali allmälig zugefügt, so wird die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt und die Farbe der Lösung des übermangansauren Kali's verschwindet, indem letzteres in Chlorkalium und Manganchlorür übergeht, nämlich:

$$5\,AsO^3 + 6\,HCl + 2\,KO\,Mn^2O^7 = 5\,AsO^5 + 6\,HO + 2\,KCl + 4\,MnCl.$$

Es beruht hierauf eine maassanalytische Bestimmung der arsenigen Säure mit Hilfe einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali. Es sind nämlich $5\,AsO^3 = 495{,}0$, und $2\,KO\,Mn^2O^7 = 316{,}8$; und $\frac{495{,}0}{316{,}8} = 1{,}562$, folglich $x\,KO\,Mn^2O^7 \times 1{,}562 = x\,AsO^3$. — Mässig concentrirte Salpetersäure löst auch in der Wärme wenig arsenige Säure auf, concentrirtere dagegen oxydirt dieselbe zu Arsensäure und löst sie als solche auf. Eine wässerige Lösung von arseniger Säure, zu welcher man Salpetersäure zugesetzt, liefert bei der Destillation kein arsenhaltiges Destillat, und auch dann nicht, wenn ausserdem noch Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden. Es entweicht in solchem Falle nur salpeterige Säure und Chlorwasserstoffsäure, während der Rückstand in der Retorte Arsensäure enthält. Dasselbe ist der Fall, wenn zur Auflösung der arsenigen Säure in Salzsäure während des Erhitzens allmälig chlorsaures Kali zugesetzt wird. Es entsteht auch hier Arsensäure, wie denn überhaupt die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure unter Vermittelung von Chlor bei Gegenwart von Wasser sehr leicht vor sich geht (nämlich: $AsO^3 + 2\,Cl + 2\,HO = 2\,HCl + AsO^5$), daher sich auch hierauf ein chlorimetrisches Verfahren gründet (vgl. S. 122). Wie Chlor, so verhält sich auch Brom, nicht aber Iod; letzteres führt die arsenige Säure nur dann in Arsensäure über, wenn erstere sich in alkalischer Lösung befindet (nämlich: $AsO^3 + 5\,NaO + 2\,I = 3\,NaO, AsO^5 + 2\,NaI$). Es ist aber nicht nothwendig, dass die Alkalität durch säurefreies Alkali bewirkt sei, es kann auch zweifach kohlensaures und essigsaures Alkali sein, und es beruht hierauf die maassanalytische Bestimmung der arsenigen Säure mittelst einer titrirten Iodlösung, denn $2\,I (= 254) = AsO^3 = 99$, in diesem Falle aber jedenfalls unter Anwendung von kohlensaurem oder essigsaurem Alkali, welche auf freies Iod ohne Wirkung sind. Dies stimmt somit ganz mit dem Verhalten des Iods gegen eine alkalische Lösung von antimoniger Säure überein, so z. B. gegen eine alkalische Brechweinsteinlösung (vgl. S. 619).

gegen Salpetersäure,

Chlor, Brom und Iod;

Auflösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen arsenige Säure in reichlicher Menge auf, besonders in der Wärme, ohne dass dadurch die alkalische Reaction aufgehoben werde. Wird die Lösung eingetrocknet und der Rückstand in einem Kölbchen bis zum Glühen erhitzt,

gegen Alkalien.

so wird unter Bildung von arsensaurem Salze ein Theil Ars
und entweicht unter Knoblauchgeruch, oder liefert ein metallische
wenn der Versuch eben in einem Kölbchen (vgl. S. 634 Fig. 1
nommen wird. Die Lösung der arsenigen Säure in Salmiak
beim Verdampfen die arsenige Säure rein und krystallisirt zur

Verhalten alkalischer Lösungen von arseniger Säure gegen Reagentien.

In den alkalischen Lösungen der arsenigen Säure ruft Schwef
keine sichtbare Reaction hervor; diese tritt aber sogleich ein, wenn
zugesetzt wird. — Höllensteinlösung veranlasst sogleich einen gelben
von arsenigsaurem Silberoxyd, Kupfervitriollösung einen gelblichgrü
schlag von arsenigsaurem Kupferoxyd (vgl. S. 643). — Lösungen vo
Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia als Basis fällen in Wasser unl
nigsaure Verbindungen aus, welche aber mehrentheils durch eine Lös
miak, überhaupt von Ammoniumsalzen gelöst werden. Mit Cyankali
und in einem Kölbchen (S. 640 Fig. 145) erhitzt, liefern sie ein Subli
tallischem Arsen, während im Rückstande cyansaures Kali verbleibt.

Erkennung der in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze.

Die in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze sind in Salpetersäu
säure löslich. Die salzsaure Lösung verhält sich bei der Destillation
Berührung mit metallischem Zink, metallischem Kupfer und gegen Sch
stoff wie die salzsaure Lösung der reinen arsenigen Säure. Nur we
des arsenigsauren Salzes zu denen gehört, welche aus saurer Lö
Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, lässt sich
Säure durch Schwefelwasserstoff unmittelbar nicht erkennen. Man
chem Falle die saure Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwassers
einem Ueberschuss von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit versetzen, ode
sauren Lösung erzeugten Niederschlag, von welcher Farbe er auch s
Filter sammeln, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aussüs
das Kölbchen zurückbringen, mit verdünnter Kalilauge versetzen und
felwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen lassen. Hierbei geht
sen als sulfarsenigsaures Schwefelkalium in die Lösung über und ka
Abfiltriren aus dem Filtrate durch Salzsäure als Schwefelarsen ausge

Arsenikalische grüne Malerfarben.

Diesen Weg kann man z. B. auch einschlagen, wenn man grüne
welche man aus deren mit blauer Farbe erfolgenden gänzlichen ode
Auflöslichkeit in Salmiakgeist als Kupferfarben erkannt hat, ausserde
arsenige Säure prüfen will. Man zerreibt etwas davon mit Wasser f
ein Kölbchen, macht mit Kalilauge stark alkalisch und leitet Schwefel
gas bis zur Sättigung ein. Man filtrirt, macht das Filtrat mit Salz
sammelt den entstandenen gelben Niederschlag, welcher kaum etwas
Schwefelarsen sein, süsst aus und stellt daraus metallisches Arsen dar
— Grün gefärbte oder bemalte Gegenstände, z. B. Tapeten, welche
geist übergossen diesen blau färben, daher kupferhaltig sind, digerirt
linder Wärme mit stark verdünnter Kalilauge, filtrirt ab und verfährt
hergehenden. Oder man digerirt dieselben mit verdünnter Salzsäur
Schwefelwasserstoffgas aus, sammelt den Niederschlag, süsst mit sch
stoffhaltigem Wasser aus u. s. w. wie oben angegeben.

Sehr viele grüne Kupferfarben enthalten als wesentlichen färbenden Bestand
saures Kupferoxyd. Die feurigste von diesen Farben, das sogenannte **Schwein**
ist eine Doppelverbindung aus arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd = CuO $\bar{A}$
die geringeren Sorten desselben (Neugrün, Wienergrün, Kirchbergergrün u. s.
wohl auch unverbundene arsenige Säure, Schwerspath u. dgl. beigemengt (vgl.

Die Verbindungen der arsenigen Säure mit basischen Schwermetal
ben schon beim Erhitzen im Kölbchen (S. 634 Fig. 139) für sich all
theils, ohne Ausnahme aber mit einem Zusatze von Cyankalium und
Sublimat von metallischem Arsen. Sind aber den arsenigsauren Salze
seniosi, Arseniites) nicht unbeträchtliche Mengen von Blei-, Kupfer-, Sil
Nickel- und Kobaltsalzen beigemengt, so wird kein Arsen sublimirt,
in solchem Falle mit dem ebenfalls reducirten anderweitigen Metalle zu
die Hitze nicht zersetzbaren Legirung sich verbindet. Mangan, Zink
Antimon hindern jedoch die Erscheinung des Arsenspiegels nicht (H.

§ 390. Von arsenigsauren Salzen ist das arsenigsaure Kali in flüssiger …m (*Kali arseniosum solutum Ph. Bor. Ed. VII*, *Solutio arsenicalis Fowleri*) offi…ell. Es wird bereitet, indem man gleiche Gewichtstheile fein zerriebene arse… Säure (nicht käufliches Arsenikmehl) und reines kohlensaures Kali in einem …schliesslich dazu bestimmten Kolben mit 60 Gewichtsth. destillirten Wassers …rgiesst, bis zur vollständigen Auflösung der arsenigen Säure heiss digerirt, dann …ein tarirtes Gefäss abfiltrirt und das Filter mit soviel Wasser nachspült, dass … Gewicht des Ganzen 90 Th. betrage. Dieses Verhältniss ist im Allgemeinen … den deutschen Pharmakopöen recipirt, andere weichen mehr oder weniger …on ab, so die schwedische (1 : 96), die deutsche, britische und französische …100), die amerikanische (1 : 120), die ältere Pariser (1 : 200). — Die *Aqua ar…alis Harlessii* enthält anstatt arsenigsauren Kali's arsenigsaures Natron; de… Gehalt an arseniger Säure beträgt aber nur $^1/_{128}$, nämlich eine halbe Drachme … 8 Unzen Flüssigkeit. In Betreff der qualitativen und quantitativen Prüfung …er Mittel vergl.: Die Prüfung chemischer Arzneimittel, 1866, S. 139.

Solutio Fowleri.

b. Arsensäure.

$AsO^5 = 115.$

(Acidum arsenicum.)

§ 391. Die Arsensäure kommt in Verbindung mit Basen im Mi…alreiche vor, wird auch in solcher Form erzeugt durch Zusammen…melzen von arseniger Säure und salpetersaurem Kali zu gleichen Ge…htstheilen; im freien Zustande wurde sie zuerst von Scheele durch Be…dlung von arseniger Säure mit Salpetersäure dargestellt, welches Ver…ren auch gegenwärtig befolgt wird.

Bereitung von Arsensäure.

Man erwärmt in einem Glaskolben unter einem gut ziehenden Schornsteine …r unter freiem Himmel im Sandbade oder im Drahtkorbe über der Weingeist…pe 4 Th. offic. Salpetersäure von 25 % Säuregehalt (spec. Gew. = 1,18) bis … zum Sieden und trägt allmälig in kleinen Portionen 1 Th. fein gepulverte ar…ge Säure ein. Unter Entwickelung von salpeteriger Säure wird die arsenige …re zu Arsensäure oxydirt und aufgelöst, nämlich:

$$AsO^3 + NO^5 \text{ in Wasser} = NO^3 + AsO^5 \text{ in Wasser.}$$

Das Uebermaass an Salpetersäure ist nothwendig, um den durch Verdunstung …tehenden Verlust auszugleichen. Nimmt man anstatt 4 Th. Salpetersäure nur …h., dafür aber ausserdem 1 Th. offic. Chlorwasserstoffsäure, welche man gleich … vornherein der Salpetersäure zumischt, so geht die Oxydation noch viel ra…r vor sich. Die Lösung wird hierauf in eine Porcellanschaale mit ächter Por…anglasur oder, nachdem durch längeres Erhitzen im Kolben alles Chlor ausge…ben ist, in eine Platinschaale ausgegossen, verdampft und der Rückstand zur …ständigen Austreibung aller Salpetersäure bis nahe zum Glühen erhitzt. Der …kstand ist wasserleere Arsensäure.

Die wasserleere Arsensäure stellt, wenn nicht bis zum Schmelzen er…t, eine weisse poröse Masse dar, schmilzt aber bei beginnender Glüh…e und erstarrt dann zu einer durchscheinenden glasigen Masse. In …as höherer Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und arsenige Säure. … Wasser übergossen wird die wasserleere Arsensäure nur langsam ge…, in dem Maasse als sie durch chemische Aufnahme von Wasser in …O, AsO^5 übergeht. Wird die gewonnene Lösung bei der Temperatur … kochenden Wassers verdunstet und dabei erhalten, bis keine weitere …wichtsverminderung sich zeigt, so hat der Rückstand die oben angege…e Zusammensetzung, geht aber innerhalb einer Temperatur von 140 — …^{0} C. in $2HO, AsO^5$ und bei 200^0 C. in HO, AsO^5 über, welche eine …nzende perlmutterartige weisse Masse darstellt, die mit lauwarmem Was-

Eigenschaften.

Eigenschaften der Arsensäure.

ser übergossen ziemlich leicht und unter Erwärmung sich lö
dreifach gewässerte Säure übergehend. In der bis zur Syru
centrirten Lösung dieser letzteren bilden sich zuweilen kryst
tige, klare, durchsichtige Krystalle, welche $3HO, AsO^5$ + H
mit Wasser in Berührung sich fast augenblicklich unter bede
peraturerniedrigung lösen. Die 1-, 2- und 3fach gewässerten
bieten übrigens unter sich keine anderweitigen Verschiede
welche mit den unter sich abweichenden Verhältnissen der M
und gewöhnlichen Phosphorsäure verglichen werden könnten.

Die Arsensäure wirkt sehr giftig, aber bei gleicher Conc
Lösung in geringerem Grade als die arsenige Säure. Un
Eisenoxydhydrat und ebenso Magnesiahydrat können in ähn
wie bei der arsenigen Säure als Gegenmittel benutzt werden.
trirte Lösung wirkt gleichzeitig ätzend.

Wenn die Hände häufig mit einer Arsensäurelösung in Berühr
welche hinreichend verdünnt ist, um nicht ätzend zu wirken, so sp
lange Zeit nichts, aber nach und nach stellt sich ein peinliches Gefüh
zuletzt sehr schmerzhaft wird; endlich erfolgt ein beträchtliches Auf
sich von den Fingern, die bedeutend aufschwellen, stufenweise auf d
und selbst zum Vorderarm fortpflanzt; gleichzeitig stellen sich fieb
gungen ein. Gebraucht man die Vorsicht, die Hände häufig in K
waschen, so verschwinden diese Symptome rasch (E. Kopp).

Arsensäure wird in grosser Menge in der Türkischrothfärberei a
hier mehrentheils in der Form von arsensaurem Kali, Macquer'
weil durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen arseniger Säur
ter bereitet, und in der Anilinfabrikation als oxydirendes Mittel ang

Deren Verhalten gegen Reagentien.

§ 392. Die wässerige Lösung der Arsensäure schmeckt
stark sauer. Mit einem Uebermaasse von gutem Schwefelwass
versetzt bleibt die Lösung klar und farblos, und diess auc
herigem Zusatze von Salzsäure (bei einem Rückhalt an arse
entsteht im letzteren Falle sofort eine gelbe Trübung). Wi
Mischung bis 60—70° C. erwärmt, so entsteht zunächst eine w
eine gelbe Trübung und endlich ein gelber Niederschlag, bes
nachträglich noch weiter Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt
wird nämlich die Arsensäure in der Wärme durch den Schwef
zunächst unter Abscheidung von Schwefel zu arseniger Säure r
diese letztere dann durch den noch vorhandenen oder weiter
Schwefelwasserstoff in arseniges Sulfid übergeführt.

Der Niederschlag ist somit nicht Arsensulfid (AsS^5), sondern ein
Schwefel und arsenigem Sulfid ($2S + AsS^3$), wird von alkalischen
aufgelöst, aber die Lösung enthält sauerstoffarsensaures Alkali und su
Schwefelalkalimetall, nämlich:

$$16S + 8AsS^3 + 24NaO \text{ in Wasser}$$
$$= 3(3NaO, AsO^5) + 5(3NaS, AsS^5) \text{ in Wasser.}$$

Wird daher die ammoniakalische Lösung mit einer Auflösung von E
hinreichender Menge versetzt und geschüttelt, so fällt Schwefelsilber
die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit enthält arsensaures Silberoxyd i
gelöst, giebt also bei nachherigem behutsamen Zusatze von Salpete
braunrothen Niederschlag. Derselbe schwefelhaltige Niederschlag gieb
Erhitzen mit kohlensaurem Natron kein metallisches Sublimat, sonde
rückstand enthält ein sauerstoffarsensaures und ein sulfarsensaures Sa
jedoch anstatt kohlensauren Alkali's ein Gemeng desselben mit Kohle
verkohltes weinsaures Natron, angewandt, so entsteht kein Sauerst

erhält ein metallisches Sublimat. — Mit Cyankalium und Magnesit gemengt im Kölbchen erhitzt, liefert derselbe gemengte Niederschlag zwar ebenfalls Sublimat von metallischem Arsen, doch bleibt im Rückstande eine viel grössere ge Arsen zurück, als bei gleicher Behandlung des in einer Lösung von ar-ger Säure durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlags, und hat man Niederschlage vorher noch Schwefel zugemischt, so erhält man gar kein allisches Sublimat, und die geschmolzene Masse enthält alles Arsen als sulf-nsaures Schwefelkalium. Letzteres ist z. B. mit dem Niederschlage der Fall, her entsteht, wenn zu einer erwärmten salzsäurehaltigen Lösung von Arsen-e allmälig aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron zugesetzt wird. Der hier-auftretende Niederschlag ist ein Gemeng aus Arsensulfid und mehr oder we-r freiem Schwefel, weil jedenfalls mehr von dem letzteren Salze zersetzt wird, ur Bildung von Arsensulfid erforderlich ist.

Verhalten der Arsensäure gegen Reagentien.

Die wässerige Lösung der Arsensäure wird sowohl durch eine neu-e, als auch durch eine ammoniakalische Höllensteinlösung gefällt, nur t in letzterem Falle der Niederschlag reichlicher aus. Der Nieder-ag ist braunroth und besteht aus arsensaurem Silberoxyd ($3\,AgO, AsO^5$), ches in freier Arsensäure wenig, in freier Salpetersäure aber reichlich ch ist. Er ist auch in Ammoniak und Lösungen von Ammoniumsalzen ch. — Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak *moniacum cuprico-sulfuricum Ph. Bor.*) veranlasst in einer wässerigen Lösung Arsensäure einen blassgrünlich-blauen Niederschlag ($HO\,2\,CuO, AsO^5$), her durch verdünnte Aetzkalilauge mit blauer Farbe gelöst, beim Er-men aber nicht roth, sondern schwarz wird. — Wird eine Lösung von nsäure mit concentrirter Salzsäure versetzt und das Gemisch der illation unterworfen, so geht kein arsenhaltiges Destillat über, denn Arsensäure wird hierbei nicht in flüchtiges Chlorarsen übergeführt, es mit der arsenigen Säure der Fall ist (vgl. S. 645). Wird aber zu mit Salzsäure versetzten Lösung von Arsensäure etwas schwefeligsaures on oder auch eine wässerige Lösung von schwefeliger Säure zugesetzt die Mischung in mässiger Wärme digerirt, bis aller Geruch nach efeliger Säure verschwunden, so ist durch die schwefelige Säure die nsäure zu arseniger Säure reducirt (nämlich: $AsO^5 + 2\,SO^2 = AsO^3$ SO^3), und die Mischung liefert nun bei der Destillation ein arsen-ges Destillat. — Wird dagegen mit einer salzsäurehaltigen wässerigen g von Arsensäure metallisches Zink in Wechselwirkung gebracht, so die Erscheinungen dieselben wie bei arseniger Säure unter gleichen ltnissen, d. h. es wird arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas ent-lt (vgl. S. 637). — Wird eine wässerige Lösung von Arsensäure mit niak übersättigt und darauf eine ebenfalls freies Ammoniak enthal-Lösung irgend eines Magnesiasalzes zugefügt, so entsteht sogleich ein rschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia ($AmO\,2\,MgO, AsO^5\,12\,HO$), r, wie die entsprechende Phosphorsäureverbindung, in ammoniaka-m und salmiakhaltigem Wasser unlöslich ist. Auch gegen molybdän-Ammoniak und gegen essigsaures Uranoxyd-Ammoniak verhält rsensäure der Phosphorsäure ähnlich.

Nähere Prüfung der arsensauren Ammoniak-Magnesia.

e arsensaure Ammoniak-Magnesia ist in verdünnter Essigsäure löslich; teinlösung bewirkt in solcher Lösung eine braunrothe Fällung. Mit Cyan-und Magnesit gemischt, darauf scharf getrocknet und in einem Reductions-n erhitzt, wird aus der Verbindung alles Arsen in Form eines metallischen ts abgeschieden (vgl. ausserdem S. 641). Diese Verhältnisse unterscheiden sensauren Magnesianiederschlag hinlänglich von dem phosphorsauren. — aure Ammoniak-Magnesia ist gewöhnlich auch die Verbindung, in welche

man das Arsen eines arsenhaltigen Körpers behufs dessen quantita mung überzuführen pflegt. Der gesammelte und getrocknete Nied zunächst in einem tarirten Porcellantiegel im Sandbade mässig erhit den Geruch kein Entweichen von Ammoniak mehr zu bemerken is der Weingeistlampe die Erhitzung bis fast zum Glühen gesteigert mehrige Rückstand ($2MgO, AsO^5 = 155$) als Basis der Berech (H. C. Wittstein). Wird der Niederschlag bei + 100° C. getrockn als noch eine Gewichtsverminderung wahrgenommen wird, so ist d $AmO\,2MgO, AsO^5 + HO = 190$, und kann ebenfalls mit gleicher G Berechnung benutzt werden. 190 bei 100° C. getrocknete arsensaur Magnesia sind

$$= 115 \text{ Arsensäure} \quad \text{und } \frac{190}{115} = 1,652$$

$$= 99 \text{ arsenige Säure} \quad \text{„ } \frac{190}{99} = 1,919$$

$$= 75 \text{ Arsen} \quad \text{„ } \frac{190}{75} = 2,533$$

folglich giebt jedwede Menge bei + 100° C. getrockneter arsensaur Magnesia, durch 1,652; 1,919 und 2,533 getheilt, als Quotiente die Menge Arsensäure, arsenige Säure, Arsen.

Arsensäuresalze. § 393. Aus der Vereinigung der Arsensäure mit Sa gehen die normalen Arsensäuresalze (*Sales arsenici* hervor, welche dreibasisch und mit den entsprechenden Pl salzen isomorph sind.

Von diesen Salzen sind bei Abwesenheit freier Säure nur diejeni löslich, welche ein eigentliches Alkali zur Basis haben, daher die A letzteren auch durch alle Salze gefällt wird, welche ein erdig-alk ein erdiges oder ein Schwermetalloxyd zur Grundlage haben. Man erk im Allgemeinen als arsenhaltig an dem Verhalten beim Erhitzen m im Reductionskölbchen und auf nassem Wege an dem Verhalten der versetzten oder bewirkten Lösung gegen Schwefelwasserstoff in beim Erwärmen. Ist das Salz ein solches, dessen Basis durch Schw aus saurer Lösung ebenfalls als Schwefelmetall gefällt wird, so k Probe zunächst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron aus, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtrirt abermals, wenn nöthig, dann mit Salzsäure — es entsteht ein gelber Niederschlag von S oder man neutralisirt das alkalische Filtrat mit Essigsäure und Höllensteinlösung — es entsteht ein braunrother Niederschlag, welc einer weiteren Prüfung unterwerfen kann; oder man versetzt das trat zunächst mit Salmiaklösung und darauf mit einer ammoniakalisc lösung — es entsteht ein weisser Niederschlag, welcher durch eine w leicht als aus arsensaurer Magnesia bestehend erkannt werden kan

Von Arsensäuresalzen werden das arsensaure Amm und das arsensaure Natron, beide in verdünnter Lösun arsensaure Eisenoxydoxydul zuweilen als Arzneimittel Das saure arsensaure Kali ($KO\,2HO, AsO^3$), ehemals u men Macquer's Doppelsalz bekannt, wird in der Kattundruc und kommt im Handel vor. Es bildet, wenn krystallisirt, farblose Krystalle, ist in Wasser reichlich löslich, die L Lackmuspapier, lässt Lösungen von Kalk- und Barytsalze fällt Höllensteinlösung braunroth.

Aqua arsenicalis Biettii. Die verdünnte Lösung des arsensauren Ammoniumoxyds führ *Aqua arsenicalis Biettii* und wird gewonnen durch Auflösen vo stallisirtem arsensauren Ammoniumoxyd in 1 Unze destillirtem Wass Salz selbst zu bereiten, setzt man zu einer etwas concentrirten Ar so lange concentrirten Salmiakgeist zu, bis sich ein Niederschlag

filtrirt dann, wenn nöthig, und überlässt das Filtrat in einer flachen Porcellan-e, welche man mit Fliesspapier bedeckt, an einem lauwarmen Orte der frei-n Verdampfung. Nach einigen Tagen ist das Salz in schönen wasserklaren llen, deren Zusammensetzung den Verhältnissen HO 2 AmO, AsO⁵ + HO icht, angeschossen. Die Krystalle müssen in einem gut verschlossenen aufbewahrt werden, da sie sonst leicht Ammoniak verlieren.

e verdünnte Lösung des arsensauren Natrons (*Aqua s. Liquor arsenicalis onii*) ist eine Auflösung von 1 Gran verwittertem arsensauren Natron in Wasser. Man gewinnt das Natronsalz, indem man eine verdünnte Lösung rsensäure mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction t und die Lösung hierauf bis zur Krystallisation verdunstet. Die sich bil-Krystalle haben dieselbe Form und dieselbe chemische Constitution wie icinelle phosphorsaure Natron, nämlich $HO\,2\,NaO, AsO^5 + 24\,HO$, und ver-n der Wärme von letzterem $\frac{1}{3}$, d. h. 8 Aequ. *Aqua arsenicalis Pearsonii.*

s arsensaure Eisensalz (*Ferrum arsenicum s. oxydato-oxydulatum arseni-*ird gewonnen, indem man zu einer verdünnten Lösung des einen oder des der beiden vorhergehenden Arsensäuresalze unter Umschütteln so lange er Lösung von frisch bereitetem schwefelsauren Eisenoxydul zugiebt, als adurch eine Trübung verursacht wird. Es entsteht zunächst ein weisser chlag $= 3\,FeO, AsO^5 + Aq.$, welcher an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in basisches arsensaures Eisenoxydoxydul übergeht und dabei eine schmutzig Farbe annimmt. Nach dem Auswaschen und Trocknen hat der Nieder-die Zusammensetzung $FeO, Fe^2O^3, AsO^5\,6\,HO$, stellt, zerrieben, ein grau-hes Pulver dar, wovon eine Probe in einem trockenen Reagircylinder er-nächst Wasser, dann ein weisses krystallinisches Sublimat (arsenige Säure) und zu einem schwarzen Rückstand zusammensintert. Von Salzsäure wird er Wärme zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, welche nach der Verdün-it vielem Wasser durch gelbes und rothes Blutlaugensalz gebläuet wird. er Lösung von kohlensaurem Natron gekocht und dann filtrirt, liefert es rat, worin nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure Höllenstein-einen braunrothen, ammoniakalische Bittersalzlösung einen weissen Nieder-veranlasst. *Ferrum arsenicum.*

2. Arsen und Chlor.

394. Arsen giebt mit Chlor nur die der arsenigen Säure ent-ende Verbindung, nämlich arseniges Chlorid, *Chloridum ar-um*, $AsCl^3 = 181{,}5$, welches auch Arsenikbutter, Arseniköl, *s. Oleum Arsenici*, genannt wird. Man stellt es folgender-n dar: *Chlorarsen.*

Gewichtstheile Quecksilberchlorid und anderthalb Gewichtstheile natürliches Schwefelarsen (Operment) werden jedes für sich sehr fein zerrieben, dar-g gemischt und in einer Glasretorte von angemessener Grösse, welche in leinen Sandkapelle ganz mit Sand bedeckt, oder in einem Drahtkorb über Feuer erhitzt wird, und deren durch Ansatz eines Glasrohrs verlängerter s in die Wölbung einer Vorlage reicht, allmälig bis nahe zum Glühen er-Chlorarsen destillirt über, Schwefelquecksilber bleibt in der Retorte zurück. altete Retorte wird zerschlagen, das Schwefelquecksilber abgenommen und gentlicher Reduction durch Erhitzen mit Eisenfeile oder gebranntem Kalk ahrt. — Arseniges Chlorid wird ebenfalls erzeugt und gewonnen, wenn einer tubulirten Retorte mit angepasster tubulirter Vorlage arsenige Säure ärmter concentrirtester Salzsäure löst, in die Lösung dann mittelst einer rröhre concentrirte Schwefelsäure langsam einfliessen lässt und dann t. Das hierbei gewonnene Destillat ist mehrentheils in zwei Schichten ert, eine untere schwerere, reines arseniges Chlorid, und eine obere leichtere, flösung von arsenigem Chlorid in wässeriger Salzsäure.

as arsenige Chlorid ist eine farblose, klare Flüssigkeit, an der Luft nd, doppelt so schwer als Wasser, siedet bei + 134° C., zieht

Eigenschaften des Chlorarsens.

an der Luft Feuchtigkeit an, lässt sich mit Weingeist, Aetl Oelen und wenigem Wasser vermischen. Mit vielem Wasse in Berührung oder damit erwärmt, zerfällt es zum grösster senige Säure, welche als krystallinisches Pulver niederfällt, wasserstoffsäure, welche in das Wasser übergeht und das Un eines Theils des Chlorarsens vermittelt; denn die Flüssigk Arsen zurück, als ein gleiches Volum Wasser davon im Zus seniger Säure aufzulösen vermag. Wird das arsenige Chlor Wasser mit viel wässeriger Salzsäure verdünnt, so wird Säure abgeschieden, und es liefert auch die Mischung bei d ein arsenreiches Destillat. Daher auch das Vorkommen Salzsäure, welche mit arsenhaltiger Schwefelsäure bereitet die Möglichkeit, arsenhaltige Schwefelsäure nach vorgängige Kochsalz oder Salmiak durch Erhitzen in einer gläsernen R sen zu befreien (S. 105). Auch hat man, wie schon S. 645 die Ueberführung der arsenigen Säure in arseniges Chlorid mit einem grossen Uebermaasse von Chlorwasserstoffsäure gegründet, bei gerichtlichen Untersuchungen kleine Mengen Säure aus Mischungen durch Destillation abzuscheiden. Chlorid löst in der Wärme Schwefel und Phosphor in gross welche beim Erkalten unverändert daraus auskrystallisiren. Lebende wirkt es äusserst ätzend und giftig.

3. Arsen und Iod.

Iodarsen.

§ 395. Arsen giebt mit Iod ebenfalls nur eine Verbind ges Iodid, *Iodetum arseniosum s. Arsenium iodatum* = AsI^3, in Arsen und 83,6 Iod enthaltend. Es wird am einfachsten u den Bestandtheilen bereitet, indem man zu diesem Zv metallisches Arsen fein zerreibt, in einem Porcellantiegel o cellankrucke mit $5^1/_2$ Th. sehr trockenem Iod mittelst ein mischt, das Gefäss dann mit einem Deckel bedeckt und üb geistlampe oder im heissen Sande gelinde erwärmt. Das Io beide Stoffe vereinigen sich unter Wärmeentwickelung, da nur mit kleinen Mengen (1—1 $^1/_2$ Unze) des Gemisches Man lässt erkalten, stösst dann die erstarrte Masse heraus sie in einem Glase mit Glasstöpsel.

Das also gewonnene Arseniodid bildet eine feste, dunk zuweilen aber auch braune oder ziegelrothe Masse von k Gefüge. Um etwa darin enthaltenes unverbundenes Arsen wird es in Schwefelkohlenstoff gelöst und die vom Ungelöste Lösung in einem Kolben im Wasserbade bei gelinder Wärm Das arsenige Iodid bleibt in Gestalt von orangerothen sch stallen zurück. Es ist in Aether, Weingeist und Wasser lö teren jedoch unter theilweiser Ueberführung in arsenige Sä wasserstoff. Die wässerige Lösung wird durch Schwefelwa gelb gefällt und giebt mit Salpetersäure erwärmt violette Io

4. Arsen und Schwefel.

96. Arsen geht mit Schwefel eine grössere Anzahl von Verbin- in als mit Sauerstoff, von denen besonders das unterarsenige *Sulfidum subarseniosum*, und das arsenige Sulfid, *Sulfidum ar-* natürlich vorkommen und im Handel und in den Officinen ge- die Namen rother und gelber Arsenik, *Arsenicum flavum* *ubrum*, führen. Beide Verbindungen verhalten sich Sulfobasen r als Säuren. Eine dem unterarsenigen Sulfid, AsS^2, ent- le Sauerstoffverbindung ist nicht bekannt; das arsenige Sulfid, tspricht der arsenigen Säure. Das der Arsensäure entsprechende id, AsS^5, kann künstlich erzeugt werden, kommt aber nicht na- or. Arsen-Schwefel-Verbindungen.

natürliche rothe Schwefelarsen (Realgar) krystallisirt then durchscheinenden Krystallen, deren Zusammensetzung den ssen AsS^2 entspricht. Das künstliche durch Erhitzen von Arsen- wefelkies dargestellte (Sandarach, Rubinschwefel) bildet nrothe durchscheinende glasige Masse von glänzendem muscheli- he, enthält nicht selten arsenige Säure eingemengt, ist daher in mmensetzung nicht immer constant. Das Pulver ist orangegelb.

natürliche gelbe Schwefelarsen (Rauschgelb, Oper- ildet blätterige, sehr spaltbare, glänzende, durchscheinde Massen n goldgelber Farbe, ist nach der Formel AsS^3 zusammengesetzt, dieser Beziehung identisch mit dem gelben Niederschlage, wel- wefelwasserstoff in sauren Lösungen von arseniger Säure hervor- Das künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel und arse- ure, wobei schwefelige Säure entweicht, erzeugte Product enthält nige Säure eingemengt, zuweilen in sehr beträchtlicher Menge, sich leicht durch Digestion einer feinzerriebenen Probe mit Wasser, r Salzsäure oder einer wässerigen Lösung von essigsaurem Na- nachherige Prüfung der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefel- ffwasser überzeugen kann. — Das Pulver ist citrongelb.

e Schwefelarsenverbindungen sind beim Erhitzen in einem Reagir- leicht schmelzbar und verdampfbar; die Dämpfe verdichten sich en Theile zu rothen Tropfen. An der Luft erhitzt verbrennen chwefeliger und arseniger Säure. Wasser nimmt nichts davon nso officinelle Salzsäure, wenn sie frei von arseniger Säure sind, ken sie in solchem Falle nur dann giftig, wenn sie in höchst heiltem Zustande dem Organismus zugeführt werden. Mit con- Salpetersäure behandelt, wird sowohl der Schwefel als auch n oxydirt, ähnlich, aber noch kräftiger, wirkt ein Gemisch aus und Salpetersäure (Königswasser), ebenso Salzsäure bei allmä- satze von chlorsaurem Kali. Salzsäure allein ist ohne Wirkung. e Lösungen lösen das gelbe Schwefelarsen vollständig auf; die it enthält arsenigsaures Alkali und sulfarsenigsaures Schwefel- all (vgl. S. 640). Das rothe Schwefelarsen wird nur unvollstän- Hinterlassung eines schwärzlichbraunen Rückstandes (As^6S) auf- n. — Die Ueberführung von rothem und gelbem Schwefelarsen n metallisches Arsen, als auch in arsensaure Ammoniak-Magnesia, eren unzweifelhafter Constatirung, kann ganz in derselben Weise,

Verhalten des Schwefelarsens in der Wärme,

gegen Säure und Alkalien.

es schwarz und unlöslich in Säuren. — Man wendet es in der P
an, um schöne und sehr beständige schwarze Farben hervorzubrin

60. Palladium.

Pd = 53,30.

Vorkommen und Eigenschaften des Palladiums.

§ 401. Das **Palladium** wurde 1803 von **Wollaston** im ge
entdeckt und nach dem kurz vorher von **Olbers** aufgefundenen
benannt. Es findet sich theils mit dem Platin legirt, theils in For
Körnern, dem südamerikanischen Platinerz beigemengt vor. Sp
grösserer Menge als Bestandtheil eines brasilianischen Golderzes, d
Ouro poudre, von dem es 5—10 % ausmacht, aufgefunden worde
es auch bei Tilkerode auf dem Harz in Begleitung von gediege
Selenblei entdeckt worden. Im Handel kommt das Palladium in F
vor; es ist in diesem Zustande dem Platin sehr ähnlich und fast
schmelzbar, besitzt aber ein weit geringeres spec. Gewicht, nämlich
Noch leichter wird es durch sein Verhalten gegen Iodtinctur unters
man einen Tropfen von dieser letzteren auf Palladiumblech und l
an der Luft freiwillig verdampfen, so wird das Metall an dieser S
durchs Glühen verschwindet die schwarze Farbe. Beim Platin v
die Iodtinctur, ohne einen schwarzen Flecken zu hinterlassen. Be
der Luft bis zum beginnenden Glühen läuft das Palladium in Fol
flächlichen Oxydation blau an, nimmt aber, wenn es noch stärk
dann schnell abgekühlt wird, seinen reinen metallischen Glanz wi
Salpetersäure wird es in der Wärme, obwohl langsam, oxydirt un
saurem Palladiumoxydul gelöst. Durch conc. Schwefelsäure wird e
Siedehitze nur wenig angegriffen, durch schmelzendes zweifach-
Kali dagegen rasch oxydirt und in schwefelsaures Palladiumoxyd
Das beste Lösungsmittel ist Königswasser, wodurch es in Palladi
wandelt wird.

Palladiumchlorür.

Die Auflösung des Palladiumchlorürs (PdCl) ist dunkelbraun
gendes Verhalten charakterisirt: Kohlensäurefreies und kohlensau
im Uebermaass zugesetzt, bewirken anfänglich einen fleischrothen
der sich allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit löst. — Chloran
keinen Niederschlag, aber aus der durch Verdunsten concentrirten Lö
bronceähnliche glänzende, olivenfarbene, prismatische Krystalle vo
Palladiumchlorür (AmCl, PdCl + HO) an, welche in der Hitze dem
ähnlich sich verhalten und schwammiges Palladium hinterlassen, w
selben Weise wie das schwammige Platin zu compactem Palladi
werden kann. — Iodkalium veranlasst die Fällung von Palladiumiod
in Gestalt eines flockigen braunen Pulvers, welches fast eben so
wie Chlorsilber, daher auch die Palladiumsalze ein höchst empfindl
für Iodmetalle abgeben. Ist die Lösung des Iodmetalles (z. B. I
mehreren Tausend Theilen Wasser verdünnt, so wird sie durch ei
Palladiumchlorür roth oder braunroth, ohne dass sie gefällt wir
man sie dann eine Weile, so schlägt sich das Iodür daraus nieder
sigkeit wird farblos. — Cyanquecksilber bringt in einer Auflösung
chlorür oder irgend eines anderen Palladiumsalzes, woraus alle frei
Verdunsten entfernt worden, einen gelblich-weissen Niederschlag v
cyanür hervor, welches in freier Säure löslich ist. Hierdurch unt
das Palladium von allen anderen Metallen, und es gründet sich h
wendung des Cyanquecksilbers als eines Mittels, das Palladium vo
tallen zu scheiden. Nur wenn die Palladiumlösung kupferhaltig is
Niederschlage auch Cyankupfer enthalten, und derselbe erscheint na
nen grünlich. Das Palladiumcyanür wird in der Glühhitze zersetzt
metallisches Palladium. — Schwefelwasserstoff giebt in neutrale
Palladiumlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpall
Schwefelammonium unlöslich ist.

Dessen Verhalten zu Iodmetallen und Cyanquecksilber.

61. Platin.

$Pt = 98,70.$

Vorkommen des Platins.

§ 402. Das **Platin** wurde zuerst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas aufgefunden, von dem Engländer **Wood** nach Europa gebracht, von **Richard Watson** (1767 Professor der Chemie zu Cambridge, 1782 Bischof zu Landaff in Irland) als ein eigenthümliches Metall erkannt, und von **Scheffer**, Director der Münze zu Stockholm, zuerst ausführlich untersucht. Der Name ist vom spanischen Worte *Plata*, Silber, abgeleitet, wegen seiner dem Silber ähnlichen Farbe. Es findet sich nur gediegen, und zwar im aufgeschwemmten Lande, in rundlichen, abgeplatteten oder eckigen Körnern von sehr verschiedener Grösse, nämlich von der Grösse eines Nadelkopfes bis zu 10 Pfund schwer. Brasilien, Columbien, Mexiko und in Asien besonders der östliche Abhang des Urals liefern vorzugsweise das Platin; der Ural, wo es zuerst 1822 aufgefunden wurde, liefert jährlich gegen 36 Centner, während in Amerika die Ausbeute nie mehr als 8 Centner betragen haben soll. Dass übrigens das Platin zu den verbreitetsten Metallen gehört, geht daraus hervor, dass, wie zuerst **Pettenkofer** in München in neuester Zeit nachgewiesen hat, alles im Verkehr befindliche Silber (mit Ausnahme des aus den Goldscheidereien stammenden), und ebenso das Gold, platinhaltig ist.

Gemengtheile des rohen Platinerzes.

Das rohe Platinerz ist ein Gemenge aus sehr verschiedenen Substanzen, nämlich aus eigentlichem Platinerz oder gediegenem Platin, Iridium-Platin, Iridium-Osmium, gediegenem Gold, Titaneisen, Magneteisen, Chromeisen, Eisen und Kupferkies, Quarz u. s. w. Das gediegene Platin enthält Platin (74—87 %), Eisen (6—13 %), Iridium, Rhodium, Palladium-Kupfer, zuweilen auch Iridium-osmium eingewachsen. Die Darstellung reinen compacten Platins daraus ist mit ...cht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden, welche nicht wenig dazu beitragen, ... Kostbarkeit der Platingeräthschaften zu erhöhen.

Eigenschaften des Platins.

Die Ausbringung des Platins aus dem Platinerz geschieht immer auf nassem ...ge. Man erhält es hierbei zunächst in Form eines feinen, glanzlosen, grauen ...vers, welches auch in der stärksten Hitze unserer gewöhnlichen Gebläseöfen ...hmelzbar ist, sich aber durch zweckmässiges starkes Pressen zusammenhän... machen und dann nach vorgängigem Erhitzen bis zum Weissglühen durch ...mern zu einer compacten Masse zusammenschweissen lässt, so dass es nun ...big ausgehämmert, gewalzt und zu Draht ausgezogen werden kann. In sol... Zustande ist das Platin fast silberweiss, mit einem Stich ins Graue, besitzt ...spec. Gewicht = 21,4—21,7, schmilzt in der Flamme des Knallgasgebläses ... Funkensprühen, erleidet durch Erhitzen an der Luft bei keiner Temperatur ...d eine Oxydation, wird von Säuren, auch den concentrirtesten, nicht ange...n, eben so auch nicht durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali. ...wenn es mit Silber, oder mit Silber und Gold durch Zusammenschmelzen ...nden worden, wird bei nachheriger Behandlung der Legirung mit Salpeter... gleichzeitig mit dem Silber etwas Platin aufgelöst. Säurefreie und salpeter... Alkalien dagegen greifen in der Schmelzhitze das Platin an und veranlassen ...ildung von Oxyd, daher man auch solche Substanzen in Platingefässen nicht ...elzen darf.

Vorsichtsmaassregel bei der Handhabung von Platingefässen.

Ueberhaupt erfordern Platingeräthschaften trotz ihrer sonstigen ...beständigkeit bei ihrem Gebrauche zu chemischen Operationen doch gewisse ...chtsmaassregeln, um sie vor Beschädigung zu bewahren. So muss man es ...aupt vermeiden, Verbindungen von leicht reducirbaren Metalloxyden mit or...hen Säuren in Platingefässen zu glühen, indem bei der Leichtigkeit, mit ...er Platin mit vielen Metallen sich legirt, jene dadurch stark angegriffen, durchlöchert werden. Ebenso werden Platingefässe angegriffen, wenn in Verbindungen geglüht werden, aus denen sich Phosphor und Arsen redu... kann; ferner durch Schmelzen von leicht schmelzbaren Schwefelmetallen, ...tlich alkalischen, in denselben, und von Metalloxyden, die in der Hitze ent... an und für sich (Silberoxyd), oder bei Gegenwart von Platin zum Theil ...rt werden können (z. B. Bleioxyd).

Platinchlorid.

...as Lösungsmittel des Platins ist Königswasser, doch geht die Lösung weit ...mer vor sich, als die des Goldes, auch ist eine fortdauernde Erwärmung ...emisches nothwendi... verfährt folgendermaassen: Platinabschnitzel

Platinchlorid. werden in einem lang- und enghalsigen Kolben zuerst mit reiner mäs
ter Salpetersäure ausgekocht, um etwa beigemengte fremde Metallt
fernen; die Säure wird dann abgegossen, das rückständige Platin ein
Wasser ausgewaschen und nun eine Mischung aus 2 Th. reiner offi
säure und 1 Th. reiner Salpetersäure aufgegossen. Das Säuregemis
Sechsfache vom Metall betragen. Die Erhitzung wird allmälig bis
gesteigert, und zuweilen mittelst eines kleinen langröhrigen Tri
Chlorwasserstoffsäure nachgegossen, bis diese ungefähr das Vierfa
angewandten Salpetersäure beträgt. Der Inhalt des Kolbens wird
rend im Kochen erhalten, bis alles Metall verschwunden ist, worauf
lässt, die Lösung in eine Porcellanschaale abgiesst und in mässige
zur Trockene verdunstet. Der schwarzbraune Rückstand wird hiera
Wasser gelöst, dass das Gewicht des Ganzen das Zehnfache vom a
Metall betrage. Die Lösung, welche **Platinchlorid**, $PtCl^2$, enth
rothgelbe Farbe, bringt in Auflösung von Chlorkalium und Chloramm
krystallinische Niederschläge hervor, welche sehr wenig lösliche
von Platinchlorid einerseits mit Chlorkalium (Kalium-Platinchlorid, K
dererseits mit Chlorammonium ($AmCl\,PtCl^2$) sind. Auf die Bildung un
Löslichkeit dieser Verbindungen gründet sich die Anwendung von Ch
und Chlorkalium, um Platin aufzufinden, und andererseits die An
Platinchlorid zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des
S. 412) und Ammoniums in Verbindungen. Das Natriumplatinchlorid
ser und Weingeist leicht löslich.

Platinsalmiak. Als Ammonium-Platinchlorid, gewöhnlich auch Platinsalmiak g
zunächst immer das Platin aus der mittelst Königswassers gewonnen
des Platinerzes abgeschieden, um reines Platin zu gewinnen, indem
gen das Platin begleitenden Metallen nur das Iridium eine ebenfalls
liche ähnliche Verbindung liefert. Durch Erhitzen bei Rothglühhit
Platinsalmiak zersetzt, Chlorammonium, Stickgas und Chlorwassersto
chen, und metallisches Platin bleibt in Gestalt einer zusammenhänge
Masse zurück, nämlich: $3(NH^4Cl,PtCl^2) = NH^4Cl + 2N + 8HCl$
ches auf die oben angeführte Weise in compactes Platin umgewa
Platinschwamm. kann. Dieses poröse Platin führt gewöhnlich den Namen Platinschw
sitzt die merkwürdige Eigenschaft, mit Wasserstoffgas und Sauerst
rührung, schon bei gewöhnlicher Temperatur die chemische Verein
zu veranlassen, sich dadurch bis zum Glühen zu erhitzen und hierd
flammung des Wasserstoffgases zu bewirken. Es beruht hierauf
Anwendung desselben zu den sogenannten Platinzündmaschinen (vgl.
feingeschlagenes Platin und feiner Platindraht zeigen ein ähnlich
jedoch nicht bei gewöhnlicher, sondern bei einer etwas erhöhten
Platinmohr Uebergiesst man Platinsalmiak mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure
Stück reines Zink hinein, so wird das Platin in Gestalt eines au
feinen schwarzen Pulvers abgeschieden, welches man successiv mit
petersäure und abermals Wasser auswaschen muss, um jede Spur
zu entfernen. Man nennt dieses feinzertheilte schwarze Platin Platin
auch Platinmohr. Es besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, Saue
schlucken und in sich zu verdichten, so dass es also stets, wenn es
sphärischen Luft in Berührung gekommen ist, eine grosse Menge S
hält und hierdurch sehr merkwürdige Oxydationsvorgänge veranlass

Wird eine Auflösung von Platin in Königswasser verdampft,
nächst eine rothe, wasserhaltiges Platinchlorid, zuletzt eine brau
wasserleeres Platinchlorid, zurück, welches beim Erhitzen in einem
Platinchlorür. zenden Zinns unter Verlust der Hälfte des Chlors in Platinchlorür (P
das ein grünlichgraues, in Wasser unlösliches, in Chlorwasserstoffs
Pulver darstellt, welches unter der Einwirkung von Ammoniak d
einer Gruppe von in der Zusammensetzung und den chemischen
höchst merkwürdigen Verbindungen (sogenannte **Platinbasen**) ve
noch stärkerem Erhitzen wird auch das Chlorür zerlegt, und es bleib
Platin zurück. Das Platinchlorür kann mittelst säurefreier Alkalien
Platinoxyd Platinoxydul (PtO), das Platinchlorid mittelbar in Platinoxyd (PtO^2
wasserfreiem Zustande braunschwarz ist, verwandelt werden. Beide we

als Hydrate mit Sauerstoffsäuren zusammengebracht werden, von diesen aufgelöst und bilden mit diesen zwei Reihen von Salzen, Platinoxydul- und Platinoxydsalze. Das Platinoxyd verbindet sich auch mit Basen, es ist daher ein amphoterisches Oxyd. In den Auflösungen von Platinchlorür und Platinchlorid veranlasst Schwefelwasserstoff die Entstehung von entsprechenden Schwefelverbindungen; die schwarzen Niederschläge sind in Schwefelammonium mit dunkelbraunrother Farbe löslich, doch entstehen dieselben nur sehr allmälig.

62. Gold.

Au = 197,3.

Vorkommen und Gewinnung des Goldes.

§ 403. Das Gold gehört, wie das Eisen, zu den verbreitetsten Metallen, obwohl es nie so massenhaft und fast immer nur gediegen vorkommt. Hierdurch und durch seine auffallende Farbe und leichte Bearbeitbarkeit musste es schon in den frühesten Zeiten die Aufmerksamkeit auf sich ziehen; es wird daher auch in den ältesten Schriften immer nur als etwas längst Bekanntes erwähnt. Im Mineralreiche kommt das Gold entweder rein, und zwar am häufigsten, oder legirt vor, und zwar mit Palladium *(Ouro poudre)*, mit Silber (Güldisch-Silber, Elektrum), mit Tellur (Gediegen-Tellur), mit Silber und Tellur (Schrifterz) und mit Blei und Tellur (Blättertellur). In geringer Menge ist es fast immer in den natürlichen Schwefel- und Arsenmetallen, z. B. im Bleiglanz, Eisenkies, Kupferkies, Arsenkies eingesprengt enthalten. Ein grosser Theil des Goldes wird als Waschgold aus den Goldsandlagern in Gestalt kleiner Körner oder, obwohl seltener, grösserer Klumpen mechanisch geschieden. Aus weniger reichen goldführenden Erzen, in denen es zerstreut oder unsichtbar eingesprengt vorkommt, wird es durch ähnliche Processe, wie das Silber (Bleiarbeit, Roharbeit, Amalgamation), dargestellt. Ist das gewonnene Gold silberhaltig (mindestens 30 %), oder hat man goldhaltiges Silber (bis auf $^1/_{10}$ % herab), so geschieht im Grossen die Scheidung am besten durch Behandlung des granulirten Metalls mit heisser Schwefelsäure in Kesseln aus Platin oder Gusseisen, wobei das Silber in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt wird und das Gold beim Auflösen des letzteren in heissem Wasser als braunes Pulver zurückbleibt. Nach vollständigem Aussüssen und Trocknen kann es mit Borax und etwas Salpeter zu einem Korn zusammengeschmolzen werden. Aus der schwefelsauren Lösung wird das Silber durch Kupferbleche niedergeschlagen und Kupfervitriol als Nebenproduct gewonnen. Der Werth des Goldes beträgt im Durchschnitte das $15^1/_3$- bis $15^1/_2$fache vom Werthe des Silbers.

Scheidung durch Schwefelsäure.

Scheidung durch Salpetersäure.

Im Kleinen kann aus goldhaltigem Kupfer, worin die Menge des Kupfers mindestens das anderthalbfache vom Gold beträgt, und aus goldhaltigem Silber, welches mehr als $2^1/_2$ Th. Silber auf 1 Th. Gold enthält, das Kupfer oder das Silber mittelst Salpetersäure unter Zurücklassung des Goldes ausgezogen werden (daher auch der ältere Name Scheidewasser für Salpetersäure). Anstatt Salpetersäure kann man auch Königinwasser (1 Gewichtsth. Salpeter, 3 Gewichtsth. englische Schwefelsäure, 5 Gewichtsth. Wasser) benutzen. Goldsilberlegirungen von geringerem Silbergehalt werden zunächst in einem irdenen Tiegel mit der dreifachen Menge reinen Bleies zusammengeschmolzen, die aufgegossene und erkaltete Legirung wird dann ausgewalzt und mit Salpetersäure behandelt, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt. Früher glaubte man, dass bei der Scheidung des Goldes vom Silber mittelst Salpetersäure letzteres mindestens das Vierfache vom Golde betragen müsse, und nannte deshalb die Operation Quartation, Quartirung oder Scheidung durch die Quart. Pettenkofer in München hat erst in neuerer Zeit die richtigen Verhältnisse, welche bei dieser Art der Scheidung zwischen Gold

und Silber obwalten müssen, kennen gelehrt und auch gezeigt, das Silberantheile nur durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali e den können.

Goldgehalt des gemünzten Goldes.

Das gemünzte Gold ist entweder silberhaltig (holländische Du silber- und kupferhaltig (österreichische Ducaten, Louisd'or, Friedrichs Diese Zusätze haben zum Zwecke, das Gold härter zu machen un dadurch eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen mechanische A verleihen. Den Goldgehalt solcher Legirungen giebt man gewöhnlich und Grän an; 1 Mark = 16 alte Loth enthält 24 Karat und jedes Ka Die preussischen Friedrichsd'or haben einen Gehalt von 21 Karat 8 in 288 Grän sind 260 Grän Gold und 28 Grän Kupfer enthalten. In dischen Ducaten beträgt der Goldgehalt 23 Karat 6 Grän. Nach Münzconvention soll an die Stelle der alten Goldmünzen die Krone Zollpfund (500 Gramme) feines Gold, und die halbe Krone = $^1/_{100}$ vo feines Gold treten und darin das Mischungsverhältniss von 9 Th. Gol Kupfer obwalten. Demnach ist die Krone (circa $9^1/_6$ Thaler) = 10 G halbe = 5 Gramme feines Gold. — Um zu pharmaceutischen Zwecken

Darstellung von reinem Gold.

und anderem kupferhaltigen Golde reines Gold zu gewinnen, behand selben mit Königswasser (einem Gemisch aus 1 Th. offic. Salpetersäur offic. Salzsäure), treibt nach geschehener Lösung die rückständige S durch Verdunsten bei gelinder Wärme aus, nimmt den Rückstand mit wobei etwa vorhandenes Silber als Chlorsilber zurückbleibt, filtrirt das Filtrat mit einer freie Salzsäure enthaltenden Lösung von Eise dessen Stelle bei Abwesenheit von Blei auch schwefelsaures Eisenox men werden kann. Das Eisenchlorür wird zu Eisenchlorid, welche Kupfer in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das Gold scheidet sic als braunes Pulver ab (vgl. w. u.). Nach dem Auswaschen zunächs wasserstoffsäure und dann mit Wasser kann es erforderlichen Falls mi Salpeter zusammengeschmolzen werden.

Eigenschaften des Goldes.

§ 404. Das compacte Gold hat eine eigenthümliche g sehr dünne Blättchen erscheinen im durchscheinenden Lichte g weicher als Silber und das geschmeidigste Metall; es lässt sic chen von $^1/_{200000}$ Linie ausschlagen (Blattgold) und kann zu Draht gezogen werden, dass 500 Fuss davon nur 1 Gran wi geringe Beimengungen von Blei, Wismuth, Antimon, Arsen diese Geschmeidigkeit sehr. Das spec. Gew. beträgt 19,2 bi schmilzt etwas schwerer als Kupfer, also bei ungefähr 1200°, eine bläulichgrüne Farbe und krystallisirt beim Erkalten in W bei es sich bedeutend zusammenzieht. In sehr hohen Hitzg z. B. im Focus eines Brennspiegels, in der Flamme des Knallg flüchtig. Es absorbirt bei keiner Temperatur Sauerstoff, wed allein, noch bei Gegenwart von Säuren, wird auch durch Sa und Schwefelsäure nicht angegriffen, ebenso auch nicht, w Salpeter oder mit saurem schwefelsauren Kali, wohl aber, wenn zeitig mit Salpeter und Kalihydrat zusammengeschmolzen wi Salzsäure für sich allein greift das Gold nicht an. Von eine aus Salzsäure und Salpetersäure (3 offic. Salzsäure und 1 offic säure) wird es dagegen leicht aufgenommen. Man nennt daher solche Mischung **Königswasser** *(Aqua Regis s. regia)*, das G sam als den König der Metalle bezeichnend. Das Goldauflöse cher Mischung ist das Chlor, welches durch Wechselwirkung beiden Säuren (vgl. S. 332) frei wird, und die Auflösung enthäl

Goldchlorid.

Goldchlorid ($AuCl^3$). Sie ist goldgelb, mit Wasser und Weingeis Verhältniss mischbar und giebt mit Aether versetzt und gesc letztern Goldchlorid ab. Eisenchlorürlösung bewirkt, wenn die

lösung sehr verdünnt ist, darin zunächst eine blaue Färbung und bald rauf Fällung von metallischem Gold in Gestalt eines braunen Pulvers $uCl^3 + 6 FeCl = 3 Fe^2Cl^3 + Au$); ähnlich wirkt eine Auflösung von ıwefelsaurem Eisenoxydul ($AuCl^3 + 6 FeO SO^3 = Fe^2Cl^3 + 2 (Fe^2O^3 3 SO^3)$ Au). Das gefällte Gold wird anfangs mit etwas salzsäurehaltigem, dann t reinem Wasser ausgewaschen und endlich getrocknet. Es wird zuilen unter dem Namen *Aurum praecipitatum s. divisum* als Arzneimittel gewandt, dient auch in der Technik zum Vergolden von Porcellan und ıs.

Wird die Goldchloridlösung vor dem Zusatze des Eisenoxydulsalzes mit sehr dünnter Kalilauge vorsichtig bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt l dann Eisenvitriollösung zugefügt, so entsteht augenblicklich ein schwarzer derschlag, eine Verbindung von Eisenoxyd mit Goldoxydul. War die Goldıng sehr verdünnt, so erscheint die Mischung purpurfarben. Diese Reaction für die Erkennung sehr geringer Mengen von Gold charakteristisch (H. Rose). ınlich der Eisenoxydullösung wirken Auflösungen von schwefelsaurem Mangandul, Nickel- und Kobaltoxydul.

Auflösungen von antimonigem Chlorid, arseniger Säure, schwefeliger Säure, eisensäure, Oxalsäure (beim Erwärmen), salpetersaurem Quecksilberoxydul r ist Quecksilberchlorür dem Golde beigemengt) fällen aus Goldchloridlösung nfalls metallisches Gold aus. — Eine verdünnte Auflösung von Zinnchlorür, h besser Zinnchlorürchlorid (Zinnsesquichlorür), bringt auch in der verdünnte ı Goldchloridlösung (1 : 100000 und noch darüber) eine braune, braunrothe r purpurne Färbung hervor, und allmälig, zuweilen erst nach vielen Tagen ige Tropfen Schwefelsäure beschleunigen die Absonderung), setzt sich ein licher Niederschlag ab, welcher gewöhnlich Mineralpurpur, Goldpurpur, r auch nach dem Entdecker Cassius'scher Purpur genannt und zu den vio- Gold-purpur. en, carminrothen und rosenrothen Farben in der Porcellanmalerei angewandt l. Derselbe wird gewöhnlich als eine Verbindung oder ein Gemisch aus zinnrem Goldoxydul und zinnsaurem Zinnoxydul (Zinnsesquioxyd) betrachtet, ist r nach den neuesten Untersuchungen von J. C. Fischer (Dingler's Journ. 182, S. 129 u. ff.) nur ein inniges Gemenge aus metallischem Gold (in einer purrothen Modification) und Zinnoxydhydrat, und wird, wenn frisch bereitet noch feucht, durch Aetzammoniakflüssigkeit mit prachtvoller rother Farbe genommen. Doch ist in dieser Flüssigkeit das Gold keineswegs aufgelöst, dern nur suspendirt enthalten und scheidet sich bei längerer Aufbewahrung aus ab. Eine ähnliche purpurne Färbung ertheilt die Goldchloridlösung, beders unter Mitwirkung des Lichts, auch vielen organischen Substanzen (z. B. Oberhaut des thierischen Körpers) und selbst dem Wasser, welches derglein in Auflösung enthält, daher auch dessen Anwendung als Prüfungsmittel des ssers auf letztere. — Endlich fällen auch fast alle Metalle aus der Goldchloösung und anderen goldhaltigen Flüssigkeiten das Gold metallisch nieder, ls als braunes Pulver, theils als vergoldenden Ueberzug. Auf der richtigen zweckmässigen Ausführung dieser Fällungen beruht die in neuerer Zeit allgen üblich gewordene sogenannte nasse Vergoldung, welche an die Stelle der Nasse Vergoldung. eren, fast allein angewandten kostspieligen und für den Arbeiter nachtheiligen ervergoldung durch Amalgamation getreten ist, und entweder durch Eintauchen in oder mit Hilfe des hydroelektrischen Stromes (sogenannte galvanische Verlung) ausgeführt wird. Das zu reducirende Gold gebraucht man gewöhnlich Zustande von Chlorgoldnatrium oder von Cyangoldkalium. — Zur Unterscheig einer ächten Vergoldung von einer unächten bedient man sich am zwecksigsten einer verdünnten Kupferchloridlösung, welche ächte Vergoldung rändert lässt, auf unächte dagegen einen schwarzen Fleck hervorbringt eber).

Schwefelwasserstoff verhält sich gegen Goldchloridlösung verschieden, nach der Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein warzbrauner Niederschlag, welcher Zweifach-Schwefelgold ist oder

wahrscheinlicher AuS, AuS³, und gleichzeitig freie Schwefelsäure
$4 AuCl^3 + 9 HS + 3 HO = 12 HCl + SO^3 + 4 AuS^2$). In der
fällt metallisches Gold nieder (nämlich: $4 AuCl^3 + 3 HS + 9 HO$
$+ 3 SO^3 + 4 Au$). Das Schwefelgold ist unlöslich in Salpeters
Zersetzung löslich in Königswasser, ohne Zersetzung löslich in
alkalimetallen. — Eine Lösung von unterschwefeligsaurem Natro
Lösung von Goldchlorid zugesetzt, färbt dieselbe allmälig bra
und allmälig, schnell beim Erwärmen, wird Schwefelgold ab
Wird umgekehrt eine möglichst neutrale Goldchloridlösung t
zu einer Lösung von unterschwefeligsaurem Natron zugesetz
letzteres in Uebermaass vorhanden bleibt, so tritt weder Fä
Fällung ein, und die Flüssigkeit enthält unterschwefeligsaure
dulnatron.

Photographisches Goldsalz.

Dieses Goldoxydulsalz (Fordos' und Gelis' Goldsalz) wird in de
phie angewandt und zu diesem Zwecke folgendermaassen bereitet: Ei
wird in Königswasser gelöst, die Lösung vorsichtig verdunstet, vo
8 Th. Wasser aufgenommen, mit einer concentrirten Lösung von k
Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, darauf filtr
Filtrat allmälig und behutsam in eine Lösung von 6 Th. krystallis
schwefeligsauren Natron in 8 Th. Wasser eingetragen. Sobald d
farblos geworden, wird dieselbe mit 80 Th. höchst rectificirtem Wein
vermischt, wodurch ein weisser krystallinischer Niederschlag entstel
wird mit der geringsten Menge kalten Wassers aufgenommen und
abermals in 80 Th. Weingeist von 90 % gegossen. Mit dem Niede
nochmals in gleicher Weise verfahren. Der letzte Niederschlag wir
gewöhnlicher Temperatur getrocknet; er beträgt von 3 Th. Gold seh
Der Vorgang hierbei ist folgender:

$$AuCl^3 + 8(NaOS^2O^2 5HO) = 36HO + 3NaCl + 2NaOS^4O\ldots$$
$$(3NaOS^2O^2, AuOS^2O^2 4HO).$$

Die wiederholte Behandlung mit Weingeist hat zum Zwecke, das
ausgefällte Kochsalz, tetrathionsaure und dithionigsaure (untersch
Natron zu entfernen.

Das unterschwefeligsaure Goldoxydul-Natron bildet feine, weisse,
luftbeständige Nadeln, ist geruchlos, schmeckt süss, lässt sich bis +
Gewichtsverlust und Zersetzung erwärmen, wird aber in etwas höhe
tur zersetzt und liefert im Rückstande schwefelsaures Natron und
Gold. Es ist leicht in Wasser, wenig in verdünntem, nicht in starke
löslich; in der wässerigen Lösung wird das Gold durch Eisenvitriol,
und Oxalsäure nicht angezeigt, auch wird sie durch Salzsäure u
Schwefelsäure nicht zersetzt, Schwefelwasserstoff bewirkt jedoch
Fällung von Schwefelgold.

Gold-Sauerstoffverbindungen.

§ 405. Von allen Metallen besitzt das Gold die schwä
hung zum Sauerstoff, doch lassen sich auf mittelbarem Wege
stoffverbindungen desselben herstellen, nämlich Goldoxydul
Goldoxyd, AuO^3. Das Goldoxydul, welches man durch Zer
Goldchlorür mittelst Kali's als dunkelviolettes Pulver erhält,
Sauerstoffsäuren nicht aufgenommen, giebt damit keine einfa
wohl aber Doppelsalze, wie z. B. das im Vorhergehenden erwä
schwefeligsaure Goldoxydul-Natron. Das Goldoxyd, od
Goldsäure, da es keine basischen, vielmehr saure Eigenscha
kann nicht in gleicher Weise durch Einwirkung von Kali auf
gewonnen werden; es entsteht hierbei kein Niederschlag, s
Gold bleibt als Goldoxydkali (goldsaures Kali) und chlorgolds

kalium gelöst ($2 AuCl^3 + 4 KO = 3 KCl, AuCl^3 + KO AuO^3$). Nur wenn das Kali, wie es häufig der Fall ist, Spuren von organischen Substanzen enthält, nimmt die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine grünliche Farbe an und es scheidet sich eine geringe Menge eines dunkeln Niederschlages ab, welches Goldoxydul ist. Man gelangt aber zum Ziele, wenn man eine von freier Salzsäure freie Goldchloridlösung mit überschüssiger gebrannter Magnesia in gelinder Wärme digerirt, den aus goldsaurer Magnesia und überschüssiger Magnesia bestehenden Niederschlag in einem Filter sammelt, mit heissem Wasser gut aussüsst und dann auf dem Filter selbst mit verdünnter Salpetersäure behandelt, welche die Magnesia auszieht und Goldoxydhydrat zurücklässt. Letzteres ist ein kastanienbraunes Pulver, welches sich gar nicht oder nur unbedeutend in Sauerstoffsäuren, wohl aber in alkalischen Flüssigkeiten löst.

Das sogenannte Knallgold, *Aurum fulminans*, ist basisches goldsaures Ammoniumoxyd und entsteht durch Digestion von frischbereitetem Goldoxydhydrat mit wässerigem Ammoniak oder auch einer wässerigen Lösung von kohlensaurem, schwefelsaurem, salpeter- und salzsaurem Ammoniak. Es zerfällt bei der geringsten Veranlassung, durch Reiben, Stoss, Erwärmen, plötzlich in Gold, Wasserdampf, Ammoniak- und Stickgas. Die Handhabung dieses Körpers erfordert die grösste Vorsicht.

Beide Sauerstoff-Goldverbindungen sind sehr leicht reducirbar (250°), sogar schon durch blosse Einwirkung des Lichtes.

§ 406. Den beiden Goldoxyden entsprechen zwei Chlorverbindungen, Goldchlorür = AuCl, und Goldchlorid = $AuCl^3$. Als Arzneimittel wird fast ausschliesslich das Goldchlorid benutzt, theils rein, theils in Verbindung mit Chlornatrium als chlorgoldsaures Chlornatrium, theils als letzteres mit einem Ueberschusse von Kochsalz gemengt.

Goldchlorid.

Reines Goldchlorid, *Chloridum auricum*, ehemals *Aurum muriaticum* genannt. Man übergiesst in einem Digerirkölbchen 1 Th. reines (wie man es durch Fällung einer kupferhaltigen Goldlösung mittelst Eisenchlorürs, S. 661, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages erhält) oder kupferfreies silberhaltiges Gold (wie es in den holländischen Ducaten enthalten ist) mit dem Vierfachen eines Gemisches aus 3 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,124 und 1 Th. Salpetersäure von 1,18, erwärmt gelinde, bis alles Gold gelöst ist, verdünnt dann in demselben Kölbchen mit der doppelten Menge Wasser, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Chlorsilber ab, bringt letzteres auf ein Filter und süsst wohl aus. Die gesammte Flüssigkeit wird hierauf in einem Porcellanschälchen im Sandbade verdunsten gelassen, wobei in dem Maasse, als die Concentration fortschreitet, die Farbe immer dunkler wird. Wird das Verdunsten nur so weit geführt, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe, auf kaltes Porcellan gebracht, zu einer gelben, aus feinen Krystallnadeln bestehenden Masse erstarrt, so ist das Product eine Verbindung aus Goldchlorid und Chlorwasserstoff oder salzsaures Goldchlorid (*Aurum chloratum acidum s. Chlorhydras auricus*). Bei weiter fortgeführter Verdunstung entweicht Chlorwasserstoffsäure, die Farbe der Flüssigkeit wird immer dunkler, und wenn endlich ein herausgenommener Tropfen auf kaltem Porcellan augenblicklich zu einer dunkelrothbraunen Masse erstarrt, ist das saure Chlorgold zum grössten Theil in neutrales Goldchlorid umgewandelt. Will man die Salzsäure vollständig entfernen, so muss die Erhitzung soweit fortgesetzt und erhöht werden, bis in Folge der beginnenden Reduction des Chlorids zu Chlorür Chlor zu entweichen beginnt. Man lässt dann erkalten, nimmt die erstarrte Masse mit Wasser auf, lässt absetzen, giesst von dem abgelagerten Goldchlorür ab und verdunstet von Neuem bis zum Erstarrungspunkte. Wird die Erhitzung des Goldchlorids allmälig bis zu 150° und etwas darüber gesteigert, so entweicht fortdauernd Chlor, es verwandelt sich endlich in eine gelblichweisse Masse, welche Goldchlorür, AuCl, ist und woraus kaltes Wasser nur das noch unzersetzte Chlo-

Saures Goldchlorid.

Goldchlorür.

rid auszieht. Durch siedendes Wasser wird es in Chlorid und Me
Bei weiterer Erhitzung entweicht endlich alles Chlor, und reines
zurück. — Das saure und das neutrale Goldchlorid sind in Wasser
und Aether sehr löslich und zerfliessen, in nicht dicht verschlossene
aufbewahrt, leicht. Beide sind an den die Goldchloridlösung charak
Reactionen leicht erkenntlich. Die Abwesenheit fremder Substanzen
bald, wenn man eine kleine Menge in einem kleinen Porcellantiegel
zum Glühen erhitzt und den Rückstand successiv mit reinem Wasser u
behandelt. Durch keins der beiden Lösungsmittel darf etwas a
werden.

Erkennung und Prüfung des Chlorgoldes.

Reines Chlorgold-Natrium.

Chlorgoldsaures Chlornatrium, *Chloraurus natricus*, *Aurum muriaticum natronatum crystallisabile, Aurum natronato-chloratum Ph. Aust Figuieri.* Wird zu einer Goldchloridlösung soviel reines Chlornatriu
dass davon 3 Th. auf 10 Th. metallischen Goldes kommen, und das
dunstet, so schiesst ein goldgelbes Salz in langen prismatischen Kr
deren Zusammensetzung den Verhältnissen $NaCl, AuCl^3 + 4HO$ en
welche somit 54,7 % Gold enthalten. Diese Verbindung ist luftbestä
Wärme viel schwieriger zersetzbar als das einfache Chlorid, in Wasse
geist leicht löslich.

Kochsalzhaltiges Chlorgold-Natrium.

Chlorgoldsaures Chlornatrium mit überschüssigem trium, *Auro-Natrium chloratum Ph. Bor., Aurum muriaticum natronatum Sal Auri de Gozzi.* Um das Mittel zu verdünnen und in Folge desse
gung kleiner Dosen zu erleichtern, lassen mehrere Pharmakopöen d
ridlösung eine grössere Menge Kochsalz zufügen, als zur Bildung
chlorgoldsauren Chlornatrium erforderlich; so schreibt die preussis
kopöe und ebenso die hamburger, sächsische, hannöversche und s
auf 6 Th. aufgelösten reinen Goldes 10 Th. Kochsalz vor; die hessis
auf 10 Th. Gold 9 Th. Kochsalz vor. Am zweckmässigsten stellt
Präparat dar, indem man zunächst die Goldchloridlösung soweit ver
ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen auf kalte
sogleich erstarrt, und nun das bereits abgewogene feinzerriebene s
Chlornatrium hinzufügt und mischt. Die noch vorhandene Chlorwas
wird ausgetrieben, und man erhält eine homogene Mischung, welche
kurze Zeit unter Umrühren erwärmt, vollständig trocken wird. Es ist
auf diese Weise zu verfahren, als das Kochsalz in der Goldchloridl
lösen und die Mischung dann einzutrocknen, indem in solchem Falle d
während des Verdunstens in grösseren Krystallen sich ausscheidet, s
ein homogenes Gemenge zu erhalten, zuletzt ein länger anhaltendes,
Aufspritzens sehr lästiges Rühren nothwendig ist.

Iodgold.

§ 407. Gold und Iod. Eine dem Goldchlorid entsprechende Iod
Goldiodid, existirt in isolirter Form nicht, sondern nur in Verbindu
alkalimetallen. Wird zu einer Auflösung von Goldchlorid Iodkaliu
zugefügt, so fällt Goldiodür, *Iodetum aurosum*, AuI, nieder, und
wird auch freies Iod ausgeschieden, nämlich:

Goldiodür.

$$AuCl^3 + 3KI = 3KCl + AuI + 2I.$$

Beide werden durch Aussüssen mit Weingeist von einander getrennt, w
das Goldiodür schon mehr oder weniger eine Zersetzung erleidet;
jeder Ueberschuss an Iodkalium auf das Sorgfältigste vermieden w
dadurch das entstandene Goldiodür sehr leicht in Goldiodid verwan
solches mit Iodkalium verbunden (KI, AuI^3) gelöst wird. Diese Uebel
den vermieden, wenn gleichzeitig schwefeligsaures Natron, welches di
dung von freiem Iod hindert, angewendet wird, nämlich:

$$AuCl^3 + 2NaOSO^2 + KI = 2NaCl + KCl + 2SO^3 + A$$

Dessen zweckmässigste Bereitung.

Man löst 17 Th. reines Iodkalium und 26 Th. krystallisirtes schw
Natron in der 100fachen Menge destillirten Wassers und giesst diese L
stetem Umrühren in eine verdünnte Lösung von 32 Th. Goldchlorid
lösen von 20 Th. reinem Gold in Königswasser, Abdampfen bis zur T
Wiederauflösen in Wasser bereitet). Man lässt den entstandenen ge

chlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst von Neuem it destillirtem Wasser, lässt abermals absetzen, giesst ab und wiederholt dieses och einige Male. Man sammelt endlich den Niederschlag in einem Filter, breitet ieses nach Abfluss aller Flüssigkeit über vielfaches Fliesspapier aus und lässt ei Ausschluss des Lichtes bei sehr gelinder Wärme trocken werden.

Das Goldiodür, in 100 Th. 61 Gold und 39 Iod enthaltend, ist ein gelbes ulver, mit der Zeit etwas grünlich werdend, unlöslich in Wasser, verdünnten äuren und Weingeist, durch Aether leicht zersetzbar. Alkalien nehmen das Iod uf und scheiden reines Gold aus. Iodkaliumlösung verwandelt es in iodgoldaures Iodkalium, welches in die Lösung übergeht, und in metallisches Gold. eim Erhitzen in einer Glasröhre entweichen violette Ioddämpfe und Gold bleibt urück.

§ 408. **Gold und Cyan.** Das als Heilmittel angewandte Cyangold ist oldcyanür, *Cyanetum aurosum*, AuCy (*Aurum cyanatum praecipitatum*). Man ellt es am zweckmässigsten dar, indem man 21 Th. Goldchlorid in 135 Th. wässeriger Blausäure von 2 % Gehalt auflöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und ässerige schwefelige Säure bis zum Vorwalten des Geruches zufügt. Das Goldyanür fällt in Gestalt eines gelben Pulvers nieder, nämlich: Goldcyanür.

$$AuCl^3 + HCy + 2SO^2 + 2HO + Aq. = AuCy + 3HCl + 2SO^3 + Aq.$$

an verdünnt mit Wasser, erhitzt in einer Porcellanschaale bis zum Kochen, iesst dann in ein erwärmtes Becherglas über, lässt absetzen, giesst die klare lüssigkeit von dem Bodensatze ab, übergiesst denselben mit heissem Wasser, sst abermals absetzen und endlich nach dem Abgiessen des Wassers in dem echerglase selbst trocken werden. Es ist ein grünlichgelbes Pulver, in Wasser, eingeist und Aether, ebenso auch in Säuren unlöslich. Von Cyankalium wird als Kalium-Goldcyanür = KCy, AuCy zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, elches aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung beim Erkalten in farbsen Krystallen anschiesst. Kalium-Goldcyanür macht den wesentlichen Bestandeil der zur galvanischen Vergoldung dienenden Vergoldungsflüssigkeit aus. Cyangold-Kalium.

63. Silber.

Ag = 108.

(Argentum, Luna.)

§ 409. Wie das Gold, gehört auch das **Silber** zu den am längsten kannten Metallen, was durch seine grosse Verbreitung und die Leichkeit seiner Gewinnung aus seinen Erzen leicht erklärlich ist. Es mmt vor gediegen, häufiger noch durch Schwefel vererzt, theils rein Silberglanz und Glaserz, theils mit anderen Schwefelmetallen verbunn, so mit Schwefelarsen im lichten Rothgültigerz, mit Schwefelantimon dunkeln Rothgültigerz und Sprödglaserz, mit Schwefelkupfer im Silberpferglanz, mit Eisen-, Zink-, Arsen-, Antimon- und Kupfersulfuret in n Fahlerzen, endlich sind auch die meisten Bleiglanze und Kupferkiese hwefelsilberhaltig. Ueberhaupt stammt das meiste in Europa ausgeachte Silber weniger aus eigentlichen Silbererzen als aus silberhaltigen lei- und Kupfererzen. Als Seltenheit findet es sich auch durch Selen, d. Brom, Chlor (Silberhornerz) vererzt vor. Die hüttenmännische Geinnung des Silbers ist nach der Beschaffenheit der Erze sehr verschieen. Gediegenes Silber wird aus silberreichen Erzen mechanisch ausgehieden. Gewöhnlich ist man aber, wie schon erwähnt, genöthigt, das armen Erzen zerstreute Silber in Blei anzusammeln: a) indem man die rze mit gerösteten Bleierzen zusammenschmilzt (Bleiarbeit); b) indem an sehr arme Silbererze mit Schwefelkies schmilzt und das dadurch Vorkommen und Gewinnung des Silbers.

Gewinnung des Silbers.

entstandene silberhaltige Schwefeleisen (Rohstein) nach dem Rösten mit Bleierzen zusammenschmilzt (Roharbeit); c) indem man das aus silberhaltigen Kupfererzen erhaltene Schwarzkupfer mit Blei zusammenschmilzt und aus dem erstarrten Gemische nachher durch vorsichtig geleitetes Erhitzen silberhaltiges Blei ausschmilzt (Saigerung). — Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene silberhaltige Werkblei wird auf dem Treibheerde, der Flamme eines angebauten Windofens ausgesetzt, abgetrieben, wobei das Blei nebst anderen Metallen sich oxydirt und als Glätte abfliesst, theils in den Heerd dringt, und das sich nicht oxydirende Silber in einer kesselförmigen Vertiefung des Heerdes sich ansammelt und zurückbleibt. Das so erhaltene Silber (**Blicksilber**) wird noch einer letzten Reinigung (das Feinbrennen) unterworfen, welche darin besteht, dass man es auf dem sogenannten Testheerde von Neuem mit Blei einschmilzt und einem Oxydationsfeuer aussetzt, damit das noch rückständige Kupfer sich zugleich mit dem Blei oxydire und in die Masse des Heerdes eindringe. Das so gereinigte Silber heisst nun **Brandsilber**; es enthält in der Mark (16 alte preuss. Loth) noch gegen 3 Grän ($^3/_{288}$) fremde Substanzen, meistens Schwefelsilber und Spuren von Gold und Platina, welche bei der Behandlung mit officineller Salpetersäure ungelöst zurückbleiben und Kupfer.

Sinkt der Silbergehalt des Bleies unter 1 Loth im Centner, so kann es unmittelbar durch Abtreiben nicht mehr mit Vortheil abgeschieden werden. In solchem Falle wird es zunächst einem Concentrationsprocesse unterworfen, welcher von seinem Entdecker **Pattinson** den Namen führt und auf dem Umstande beruht, dass sich aus reinen Legirungen von Blei und Silber, wenn man sie in einem eisernen Kessel schmilzt und unter öfterem Umrühren erkalten lässt, bei einer gewissen Temperatur Krystalle von Blei absetzen, welche silberärmer sind als der flüssig bleibende Theil. Diese Krystalle nun lassen sich mittelst eines durchlöcherten Löffels ausschöpfen und durch Wiederholung des Processes mit dem silberärmern und silberreichern Producte noch weiter entsilbern, so dass zuletzt ein sehr silberarmes verkäufliches Blei und ein silberreiches treibwürdiges Werkblei gewonnen wird. — Ein Verfahren, silberhaltiges Blei zu entsilbern ohne Anwendung des Abtreibeprocesses, ist das von **Parkes** angegebene. Nach demselben wird das silberhaltige Blei im geschmolzenen Zustande mit flüssigem Zink auf das Innigste vermischt und dann ruhig stehen gelassen. Beim Abkühlen scheidet sich silberhaltiges Zink auf der Oberfläche ab; es wird mit durchlöcherten Löffeln ausgeschöpft oder in Scheiben abgehoben, das darin zurückgebliebene Blei durch Saigerung abgeschieden, dann durch Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) oder durch Destillation das Zink vom Silber getrennt und das rückständige Silber durch Feinbrennen vollends gereinigt.

Amalgamationsprocess.

Aus blei- und kupferarmen Erzen wird an einigen Orten das Silber durch Quecksilber ausgezogen (Amalgamationsprocess) und dieses nachher davon abdestillirt. Die schwefelsilberhaltigen Erze werden zu diesem Zwecke mit Kochsalz gemengt und geröstet, wodurch schliesslich Chlorsilber entsteht, und darauf die Masse mit Wasser, Eisen und Quecksilber bewegt, wobei das Chlorsilber reducirt und das Metall vom Quecksilber ausgezogen wird. Das vom überschüssigen Quecksilber durch Auspressen befreite Amalgam wird destillirt und das zurückbleibende Rohsilber dann gereinigt. In neuerer Zeit hat man auch versucht, das Quecksilber zu umgehen und heisse Kochsalzlösung (**Augustin**'sche Extractionsprocess) oder auch unterschwefeligsaures Natron zum Ausziehen des Chlorsilbers anzuwenden. Aus der chlorsilberhaltigen Flüssigkeit wird dann das Silber mittelst metallischen Kupfers abgeschieden.

Das gemünzte, sowie das zu Bijouterie- und anderen Gegenständen verarbeitete Silber ist kein reines, sondern mit Kupfer legirtes Silber, wodurch letztere eine grössere Härte und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung erlangt. Den Gehalt solchen Silbers giebt man nach Loth und Grän oder nach Grän allein an, und zwar wieviel davon in einer Mark enthalten sind. Eine Mark

enthält 16 Loth (alten Gewichts) und 1 Loth 18 Grän, die Mark folglich 288 Grän. Die alten preussischen Thaler sind 12löthig, d. h. sie enthalten auf 12 Loth Silber 4 Loth Kupfer. Ein Thaler, welcher 1,5238 Loth (alten Gewichts) oder $365^3/_4$ Grane (Medicinalgewicht) wiegt, enthält hiernach $1^1/_7$ Loth Feinsilber; die kleineren Münzen haben einen geringern Gehalt, so sind in 6 Sechstelthalern, welche 2,195 Loth oder $526^3/_4$ Grane wiegen, ebenfalls $1^1/_7$ Loth, in 30 Silbergroschen dagegen nur 1 Loth Silber enthalten. In den Vereinszweithalerstücken ist auf $^9/_{10}$ Feinsilber $^1/_{10}$ Kupfer enthalten, in der rauhen Mark (16 Loth alten Gewichts) folglich 14 Loth 7,2 Grän. Nach der neuen Münzconvention sollen fortan aus dem Zollpfund (500 Gramme) à 30 Loth (neuen Gewichts) feinen Silbers je 30 Thaler ebenfalls mit $^1/_{10}$ Kupfer als Zusatz), in den Staaten des rheinischen Guldens $52^1/_2$ Gulden, in Oesterreich je 45 Gulden ausgeprägt werden. In 30 neuen Thalern ist also 1 Zollpfund reines Silber und $3^1/_3$ Zollloth Kupfer, in einem neuen Thaler somit $^{500}/_{30}$ = $16^2/_3$ Gramme Silber und 1,85 Gramme Kupfer enthalten. Dasselbe Verhältniss soll in der Thalerwährung bis zu $^1/_6$ Thaler und in den beiden Guldenwährungen bis zu $^1/_4$ Gulden beobachtet werden. Ein gleiches Verhältniss waltet bei dem französischen Silbergelde. 1 Francstück wiegt 5 Grmm., 100 daher 500 Grmm. = 450 Grmm. Silber. — Zu Silbergeschirren wird an verschiedenen Orten Silber von verschiedener Löthigkeit verarbeitet, in Berlin 12löthiges, in Augsburg, Nürnberg, Wien 13löthiges, in Schweden verarbeitet man das Silber in der Regel zu 13 Loth $4^1/_2$ Grän, in Paris zu 14 Loth $10^4/_5$ Grän. Zwölf- und dreizehnlöthiges Silber giebt, mit Luft und sauren Speisen längere Zeit in Berührung, Kupfer an diese ab, daher Löffel, aus solchem Silber verfertigt, in dieser Beziehung keinen Vorzug vor neusilbernen haben und beim Gebrauche eben dieselbe Vorsicht erfordern. Es beruht auch auf dieser Abgabe von Kupfer das sogenannte Weisssieden der Silbermünzen und Silbergeräthe mit einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz. — Den Feingehalt des legirten Silbers ermittelt man entweder auf trockenem Wege durch das Abtreiben einer gewogenen Menge ($^1/_4$ Loth = 1 Probircentner) mit silberfreiem Blei, auf einer kleinen Kapelle aus Knochenasche, in der Muffel, oder auf nassem Wege dadurch, dass man aus der Auflösung einer bestimmten Menge des Silbers mittelst einer Auflösung von Chlornatrium das Silber als Chlorsilber ausfällt, sammelt, aussüsst, trocknet, schmilzt und wägt. Das Chlorsilber ($AgCl$ = 143,5) enthält in 143,5 Gewichtsth. 108 Silber, folglich $\frac{143,5}{108}$ = 1,328 als Divisor jedweder Menge Chlorsilbers, um die entsprechende Silbermenge zu ermitteln. Man bedient sich wohl auch zur Ausfällung des Silbers einer Auflösung von Chlornatrium von bestimmtem Gehalt und berechnet aus der verbrauchten Menge die vorhanden gewesene Menge reinen Silbers. 1 Aeq. Chlornatrium = 58,7 entspricht genau 1 Aeq. Silber = 108. Von einer Kochsalzlösung, worin auf 1000 Gewichtsth. genau 5,435 Gewichtsth. oder auf 1000 C.-C. (= 1 Liter) 5,435 Grmm. Kochsalz enthalten sind, entsprechen somit 100 Gewichtsth. 1 Gewichtsth. und in letzterem Falle 100 C.-C. einem Gramme Silber, denn

Zusammensetzung des gemünzten und Bijouteriesilbers.

Feingehalt des verarbeiteten Silbers.

Quantitative Bestimmung des Silbers.

$$58,7 : 108 = 0,5435 : 1.$$

---

§ 410. Chemisch reines Silber wird gewöhnlich durch Reduction von Chlorsilber, welches so leicht sich vollkommen rein gewinnen lässt, oder auch unmittelbar durch Ausfällung der kupferhaltigen salpetersauren Silberlösung mittelst Eisenvitriols dargestellt.

1. Die **Reduction des Chlorsilbers** kann sowohl auf trockenem (A), als auch auf nassem Wege (B) ausgeführt werden.

Chemisch reines Silber aus Chlorsilber

A. Kleinere Mengen von Chlorsilber, wie sie z. B. bei chemischen Analysen erhalten werden, vermischt man mit dem Gewichte nach reichlich $^1/_3$ verwitterten kohlensauren Ammoniumoxyds und trägt das Gemenge portionenweise in einen bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel ein. Kohlensäure und Chlorammonium entweichen und reines Silber bleibt zurück.

Reduction von Chlorsilber auf trockenem Wege.

Bei grösseren Mengen erhitzt man einen hessischen Tiegel bis zum Glüh und trägt mittelst eines eisernen Löffels portionenweise eine Mischung aus 5 T Chlorsilber und ebensoviel reinem Salpeter und 1 Th. Kohlenpulver ein, wol man nach jedesmaligem Eintragen den Tiegel bedeckt und die Verpuffung abwa tet, bevor man die nächste Portion folgen lässt. Es bleibt reines Silber u Chlorkalium zurück. Oder man mischt das Chlorsilber mit $^{1}/_{3}$ seines Gewich wasserleeren kohlensauren Natrons, füllt das Gemenge in ein Arzneiglas, umgie dieses in einem hessischen Tiegel mit Sand und erhitzt allmälig bis zum Glühe Bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser bleibt Silber im fein zertheilt Zustande zurück.

auf nassem Wege.

B. Man überbindet einen an beiden Enden offenen Glascylinder, z. B. ein kurzen Lampencylinder, an einem Ende mit Thierblase, bringt in denselben d noch feuchte Chlorsilber ein, senkt ihn bis zur Hälfte seiner Höhe, ohne dass aufsitzt, in ein anderes Gefäss, welches sehr verdünnte (1 : 60) Schwefelsäu enthält, füllt den Cylinder bis zur gleichen Höhe wie ausserhalb mit derselb Schwefelsäure und lässt nun in das Chlorsilber das Ende eines Silberdrahts ta chen, der an dem andern Ende mit einer Zinkstange verbunden ist, welche in d äussere Flüssigkeit reicht. Vom Silberdraht aus schreitet die Reduction na und nach durch das Chlorsilber fort (Fr. Mohr). Oder es wird das Chlorsilb in eine Schaale von Silber, Platin oder Kupfer gethan, welche auf der äusse Seite mit Wachs überzogen ist, so dass nur in der Mitte des Bodens, je nach de Grösse der Schaale, eine runde Fläche von 1—2 Zoll Durchmesser vom Wac frei bleibt. Auf den Boden einer grössern irdenen Schaale legt man eine Scheib von amalgamirtem Zink, stellt auf diese die Schaale mit dem Chlorsilber un giesst mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser in die äussere und inner Schaale, so dass letztere in die Flüssigkeit versenkt ist. Die Zersetzung begin sogleich und schreitet vom Rande nach der Mitte zu fort (Brunner). Das fei zertheilte reducirte Silber wird in dem einen und dem andern Falle, sobald di Zersetzung vollendet, auf ein Filter gebracht, durch wiederholtes Uebergiesse mit destillirtem Wasser ausgesüsst, endlich getrocknet.

Eine dritte Reductionsweise des Chlorsilbers auf nassem Wege ist noch fol gende: man übergiesst in einer Porcellanschaale frisch gefälltes und wohl ausge süsstes Chlorsilber mit einer hinreichenden Menge einer Auflösung von 1 Th. kry stallisirtem kohlensauren Natron in 3 Th. Wasser, fügt ein dem Gewichte de Chlorsilbers ungefähr gleiches Quantum Stärkezucker hinzu und erhitzt dann da Ganze einige Minuten lang zum Sieden. Das Silber wird in Gestalt eines zarte grauen Pulvers abgeschieden, welches ausgewaschen, getrocknet und in einen Porcellantiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge geglüht wird wobei es die Gestalt einer lockeren, zusammenhängenden, mattweiss aussehenden schwammigen Masse annimmt. — Endlich ist auch neuerdings eine Auflösung von Kupferchlorür in Salmiakgeist als ein kräftiges Reductionsmittel des Chlorsilbers von E. Millon und A. Commaille empfohlen worden; es entsteht Kupferchlorid und sehr reines metallisches Silber wird abgeschieden.

Gewinnung reinen Silbers mittelst Eisenvitriols.

2. Die Reduction mittelst Eisenvitriols wird folgendermaassen aus geführt. Das kupferhaltige Silber wird in officineller reiner Salpetersäure von 25 % Säuregehalt gelöst, wobei auf 1 Th. Silber je nach dessen Kupfergehalt 3—3$^{1}/_{2}$ Th. Säure genommen werden. Die Lösung wird in einer Porcellanschaale zur Trockene verdunstet, der Rückstand dann in der 10fachen Menge reinen Wassers gelöst, die Lösung mit ein wenig Schwefelsäure versetzt, um etwa vor handenes Blei als schwefelsaures Bleioxyd auszufällen, absetzen gelassen, filtrirt und endlich in eine stark verdünnte Lösung von frisch bereitetem Eisenvitriol (auf 3 Th. rohes Silber 14—16 Th. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul oder die *ex tempore* durch Digestion von 5—6 Th. englischer Schwefelsäure, welche nachträglich mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt worden, mit 3$^{1}/_{2}$—4 Th. Eisenfeile bereitete entsprechende Menge einer Lösung desselben) ein gegossen und die Mischung durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Das Silber scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen metallischen Pulvers ab. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, wäscht den Bodensatz wiederholt zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und endlich mit reinem Wasser bis zum Verschwinden aller sauren Reaction aus und lässt

dann trocken werden. — Der Vorgang bei dieser Reduction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$AgONO^5 + 2FeOSO^3 + \text{Wasser} = Ag + Fe^2O^3\begin{cases}NO^5\\2SO^3\end{cases} + \text{Wasser}.$$

Die das Silber begleitenden unedlen Metalle bleiben in der eisenhaltigen Flüssigkeit zurück. Die Reduction des Silbers ist allerdings nicht ganz vollständig, die Menge des in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Silbers ist aber wegen des grossen Ueberschusses an Eisenvitriol nicht bedeutend. Indem man die gesammten Flüssigkeiten nachträglich mit etwas Salzsäure versetzt, kann es als Chlorsilber ausgefällt, und dieses späterhin, wenn es sich angehäuft hat, auf trockenem oder auf nassem Wege in reines Silber verwandelt werden.

§ 411. Silber ist das weisseste Metall und der glänzendsten Politur fähig. Es reflectirt mehr Licht und Wärme als irgend ein anderer Körper und strahlt daher auch weniger aus, so dass, wenn man die Hand in den Brennpunkt einer inwendig gut polirten Silberschaale hält, welche stark erwärmt wird, man ein Gefühl von Kälte wahrnimmt, weil die Wärmemenge, welche die warme Hand gegen die Silberfläche nach den kältern Gegenden des Raumes, worin man den Versuch anstellt, ausstrahlt, grösser ist als die Wärmemenge, welche sie von der erhitzten Silberfläche empfängt. Aus demselben Grunde schmilzt, wenn man Platin und gut polirtes Silber neben einander im Focus eines Brennspiegels erhitzt, das Platina eher als das Silber. Das Silber hat ein spec. Gew. = 10,5, ist härter als Gold, weicher als Kupfer und nach dem Golde das dehnbarste Metall; man kann es so fein ausziehen, dass ein Draht von 400 Fuss Länge nur einen Gran wiegt, und zu Blättchen von $^1/_{100000}$ Zoll Dicke *(Argentum foliatum)* ausschlagen. Es schmilzt leichter als Kupfer, bei ungefähr 1000°, und zeigt im flüssigen Zustande die Eigenthümlichkeit, Sauerstoffgas zu absorbiren, welches beim Erstarren wieder entweicht und die Erscheinung des **Spratzens** veranlasst. Eine chemische Verbindung findet aber weder in trockener, noch in feuchter Luft, ebenso auch nicht bei gleichzeitiger Berührung mit Säuren statt. Dagegen zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur die mässig concentrirte Salpetersäure (von sehr concentrirter wird es nicht angegriffen) und in der Hitze auch die concentrirte Schwefelsäure, die erstere unter Auftreten von salpetriger Säure und Stickoxyd, die letztere unter Bildung von schwefeliger Säure. In beiden Fällen entsteht ein Silberoxydsalz, welches in Wasser löslich ist. Gold, wenn es in geringer Menge in dem Silber vorhanden, bleibt zurück. Es beruht hierauf das sogenannte Affiniren des Silbers. In einer Auflösung von Chromsäure bedeckt sich blankes Silber augenblicklich mit einem purpurrothen Ueberzuge von zweifach-chromsaurem Silberoxyd.

Eigenschaften des reinen Silbers

Man kann, wie zuerst **Runge** vorgeschlagen, dieses Verhalten benutzen, um ächtes Silber von unächtem, ächte Versilberung von unächter schnell zu unterscheiden, und wendet zu solchem Zwecke eine Lösung von $1^1/_2$ Th. rothem chromsauren Kali in 16 Th. Wasser und 2 Th. reiner conc. Schwefelsäure, womit man den fraglichen Gegenstand betupft, an. Es entsteht sofort ein purpurrother Fleck. Aehnlich wirkt eine gesättigte Lösung von rothem chromsauren Kali in officineller reiner Salpetersäure.

Chlorwasserstoffsäure, selbst concentrirte, greift das Silber nur oberflächlich an. Iodwasserstoffsäure dagegen greift es viel stärker an, besonders in der Wärme; es entweicht Wasserstoffgas, Iodsilber geht in die Säure über und fällt beim Erkalten aus. Einigermaassen ähnlich wirkt eine erwärmte concentrirte Lösung von Iodkalium, daher auch letzteres

nicht in silbernen Gefässen behandelt werden darf. — Säurefreie und salpetersaure Alkalien in Silbergefässen geschmolzen, veranlassen keine Oxydation des Metalls, daher für solche Zwecke der Vorzug des Silbers vor dem Platin.

Silber und Sauerstoff.

Silbersauerstoffverbindungen.

§ 412. Auf nassem Wege lassen sich drei verschiedene Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff darstellen, nämlich Silberoxydul, Ag^2O, Silberoxyd, AgO (Fällung von Höllensteinlösung durch Kali- oder Natronlauge vgl. u.), und Silberhyperoxyd, AgO^2. Das Silberoxyd ist eine starke Base, welche mit den Säuren die vollkommen neutralen Silbersauerstoffsalze *(Sales argentici)* erzeugt.

Silberoxydsalze.

Die Silberoxydsalze sind bei farbloser Säure meist farblos (Ausnahmen sind das dreibasisch-phosphorsaure, das arsenigsaure und arsensaure Salz). Sie sind in Wasser sehr löslich (das salpetersaure) oder wenig (das schwefelsaure und essigsaure) oder gar nicht löslich (das phosphorsaure, das kleesaure, das kohlensaure). Die löslichen röthen nicht Lackmus, schmecken sehr metallisch, wirken giftig. Die unlöslichen sind mehrentheils in Salpetersäure (Ausnahmen bieten z. B. das iodsaure und bromsaure Silberoxyd dar), Ammoniak und aufgelöstem unterschwefeligsaurem Natron löslich. Die Haloidsalze (Chlor-, Brom- und Iodsilber) sind in Wasser und Salpetersäure unlöslich, aber in einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron (daher die Wichtigkeit dieses letzteren für die Photographie und Phototypie) und mit Ausnahme des Iodsilbers in Ammoniak löslich. Die Sauerstoffsalze verlieren nur bei starkem und anhaltendem Glühen die Säure, wenn diese selbst nicht feuerbeständig ist, und lassen Silber zurück; ist die Säure weder flüchtig, noch durch Hitze zersetzbar, so erleiden sie keine Zersetzung, so das phosphorsaure Silberoxyd. Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, geben sie ein Silberkorn. Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Antimon, Arsen fällen aus der Lösung der Silbersalze das Silber metallisch nieder, ebenso Eisen- und Kupferoxydulsalze, ferner Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff. — Kaustische fixe Alkalien scheiden Silberoxyd ab in Gestalt eines braunen, beim Erhitzen des Gemisches schwarz werdenden Niederschlages, welche Farbenveränderung jedoch von keiner Veränderung in der Zusammensetzung begleitet ist, denn auch der braune Niederschlag ist wasserfrei. Der braune Niederschlag nimmt auch im Sonnenlichte eine schwarze Farbe an, hier jedoch in Folge theilweiser Reduction zu Oxydul. Ammoniak bringt in der Silberoxydlösung nur dann einen braunen Niederschlag hervor, wenn die Silbersalzlösung vollkommen neutral ist; der Niederschlag ist in einem Uebermaasse von Salmiakgeist sehr löslich. Hat man zur Wiederauflösung des Niederschlages nicht allzuviel Ammoniak angewandt, so verursacht Kali in der ammoniakalischen Lösung einen Niederschlag, welcher im hohen Grade explosive Eigenschaften besitzt, und unter dem Namen Berthollet's Knallsilber bekannt ist. Die Handhabung dieses Körpers, dessen Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, erfordert die grösste Vorsicht. Hat man zu einer Silberoxydsalzlösung nur gerade soviel Ammoniak zugefügt, als zur Auflösung des anfangs entstandenen braunen Niederschlages erforderlich, und fügt dann tropfenweis von einer Eisenoxydulsalzlösung hinzu, so entsteht alsbald ein schwarzer Niederschlag von ausserordentlich grossem Färbungsvermögen, welcher eine Verbindung von Eisenoxyd mit Silberoxydul ist. Aehnlich verhalten sich Manganoxydulsalze. — Kohlensaurer Baryt fällt die Silberoxydlösung weder in der Kälte noch in der Wärme, wohl aber geschieht dies durch Magnesia, und zwar sowohl durch gebrannte, als auch durch die gewöhnliche weisse Magnesia. — Schwefelwasserstoff bringt in den sauren, alkalischen und neutralen Silberlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber hervor, welches durch erwärmte, mässig concentrirte Salpetersäure, unter Ausscheidung von Schwefel, oxydirt und gelöst wird, was mit dem ähnlichen Quecksilberniederschlag nicht der Fall ist. Eine ähnliche Umwandelung in Schwefelsilber erleiden auch die in Wasser unlöslichen Silberverbindungen, wenn sie, in Wasser vertheilt,

Berthollet's Knallsilber.

mit einem Uebermaass von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium anhaltend digerirt werden. — Chlorwasserstoff in verdünnter Lösung und aufgelöste Chlormetalle bewirken in der Lösung der Silberoxydsalze auch bei grösster Verdünnung eine weisse Trübung und einen weissen käsigen Niederschlag, Chlorsilber, welcher in Wasser und Salpetersäure unlöslich und hierdurch für Silber charakteristisch ist, und dieses Metall von allen andern Metallen unterscheidet, mit Ausnahme des Bleies, bei nicht allzu verdünnter Lösung, und des Quecksilbers, wenn es als Oxydul in der Lösung sich befindet. Der Chlorsilberniederschlag ist aber in Ammoniak leicht löslich, und hierdurch auch vom Chlorbleiniederschlag und vom Quecksilberchlorürniederschlag leicht zu unterscheiden (vgl. § 423). — Iodwasserstoff und in Wasser gelöste Iodmetalle fällen die Silberoxydlösung ebenfalls; der Niederschlag, Iodsilber, ist weiss mit einem starken Stich in's Gelbliche, in Salpetersäure und Ammoniak unlöslich; doch wird in letzterem Falle die gelbliche Farbe rein weiss, indem weisses ammoniakalisches Iodsilber entsteht (vgl. § 419). Bromwasserstoff und Bromalkalimetalle verhalten sich einigermaassen ähnlich (vgl. § 418). — Cyanwasserstoff veranlasst in der Silberoxydsalzlösung einen weissen Niederschlag von Cyansilber, welches in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber und in Kaliflüssigkeit zu Cyansilberalkalimetall löslich ist. Säuren bringen in solcher Lösung einen weissen, Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag hervor (vgl. § 420).

Als Arzneimittel dient fast ausschliesslich das

Salpetersaure Silberoxyd.

$AgO\,NO^5 = 170.$

(*Argentum nitricum. Nitras argenticus. Nitrum lunare.* Silbersalpeter.)

§ 413. Vier Theile Silber werden in einer Porcellanmensur mit 11—12 Th. reiner Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. übergossen und die Mensur mit einer passenden kleinen Glas- oder Porcellanschaale mit der convexen Seite nach unten lose bedeckt auf warmen Sand hingestellt. Unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches durch Aufnahme von Sauerstoff aus der den leeren Theil des Gefässes erfüllenden atmosphärischen Luft in rothe salpeterigsaure Dämpfe übergeht, wird das Silber zu salpetersaurem Silberoxyd gelöst, nämlich: Silber und Salpetersäure.

$$3Ag + 4(NO^5 + Aq.) = NO^2 + 3(AgO\,NO^5) + Aq.$$

Doch wird auch ein Theil der Säure nur bis zu salpeteriger Säure desoxydirt, welche, in der Flüssigkeit zum Theil gelöst bleibend, derselben eine blaugrüne Farbe ertheilt, welche aber beim Erwärmen verschwindet (Unterschied von einer durch Kupfergehalt bewirkten blauen Färbung). Hat man Brandsilber angewandt, so bleiben gewöhnlich einige schwarze Flocken ungelöst zurück, welche Schwefelsilber sind: der geringe Kupfergehalt des Brandsilbers geht in die Lösung über. Man giesst diese, ohne sie vorher zu filtriren, in eine mehr tiefe als weite Porcellanschaale über, stellt dieselbe in das Sandbad und lässt zur Trockne verdunsten. Wenn die Salzmasse vollständig trocken geworden, senkt man die Schaale so tief, als es angeht, in das Sandbad, umgiebt dieselbe bis einen Zoll und darüber über dem Niveau des Salzes mit Sand, stürzt eine zweite flachere Porcellanschaale, deren Rand über den Rand der untern Schaale herausragt, darüber und erhitzt weiter. Das Salz kommt in feurig-flüssigen Fluss und wird so lange darin erhalten, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene kleine Probe von der oberen Flüssigkeit, in einem Probirkelche mit verdünntem Salmiakgeiste zusammengebracht, nicht die geringste blaue Färbung zeigt. Bei Anwendung von Brandsilber, dessen Kupfergehalt nur wenig beträgt, ist dieser Zeitpunkt auch bei $1^1/_2$—2 Pfund Silber sehr bald erreicht. Bei Anwendung von kupferreicherem gemünzten Silber dagegen erfordert die vollständige Zersetzung des salpetersauren Kupfersalzes eine längere Zeit. Bei grösseren Mengen wird die Schmelzung am besten über freiem Feuer vorgenommen und dazu eine kesselförmige Schaale von ächtem Porcellan benutzt, welche der Sicherheit halber mit einem Drahtnetze umkleidet ist. Kleinere Mengen von 2—3 Unzen werden über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge behandelt. Die Zerzetzung des Kupfersalzes ist vollendet, sobald die

durch ausgeschiedenes Kupferoxyd durch und durch schwarz gewordene Masse ohne alles Aufschäumen ruhig fliesst, und eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe nach dem Auflösen in wenig Wasser und Filtriren eine Flüssigkeit liefert, welche beim Zusatze von Salmiakgeist vollkommen klar und farblos bleibt.

Bereitung von krystallisirtem salpetersauren Silberoxyd.

Man nimmt nun die Schaale vorsichtig vom Feuer hinweg und stellt sie in etwas geneigter Lage auf etwas erwärmten Sand zum Erkalten bei Seite. Sobald dieses geschehen, stürzt man die Schaale auf einen Bogen reinen Papiers um bewirkt durch vorsichtiges Auffallenlassen die Lostrennung des erstarrten Salzkuchens, übergiesst denselben in einem passenden Porcellantopfe mit doppelt soviel destillirtem Wasser und befördert durch zuweiliges Umrühren mit einem Porcellanspatel die Auflösung. (Die Schaale, worin die Schmelzung vorgenommen worden, wird nachträglich zwar noch mit Wasser abgespült, um das an den oberen Wandungen haften gebliebene Salz aufzunehmen, die Flüssigkeit aber, welche sehr leicht noch kupferhaltig sein kann, nicht der ersteren, sondern später der weiter unten erwähnten Mutterlauge zugefügt). Die gewonnene Lösung wird nun durch weisses Fliesspapier, welches man vorher zunächst mit destillirtem Wasser wozu etwas reine Salpetersäure zugesetzt worden, und dann mit reinem destillirten Wasser ausgesüsst hat, filtrirt; die Schaale und das Filter werden zuletzt mit Wasser nachgespült und das Filtrat endlich in dieselbe Schaale zurückgegeben, bis nahe zur beginnenden Bildung einer Salzhaut verdunstet und darauf zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Die Kryställe werden in einem Glastrichter gut abgetropfen gelassen, getrocknet und aufbewahrt. Die Mutterlauge wird zunächst auf etwaigen Kupfergehalt geprüft, indem man ein wenig davon in einem Reagircylinder mit Salmiakgeist versezt. Zeigt sich nicht die geringste blaue oder bläuliche Färbung so ist kein Kupfer vorhanden, gegenfalls ist aber solches gegenwärtig und es muss zunächst entfernt werden. Zu diesem Zwecke wird ein verhältnissmässiger Theil von der Silberlösung in einen Kolben mit flachem Boden abgegossen, mit Wasser verdünnt, mit einer Auflösung von reinem ätzenden oder kohlensauren Natron ausgefällt, und der durch Abgiessen, wiederholtes Uebergiessen mit destillirtem Wasser Absetzen lassen u. s. w. wohl ausgesüsste Niederschlag der übrigen mit Wasser zuvor verdünnten kupferhaltigen Silberlösung zugefügt und damit unter öfterem Umrühren heiss digerirt. Man filtrirt hierauf durch dasselbe bereits benutzte Filter lässt zur Trockene verdunsten, erhitzt die trockene Salzmasse endlich bis zum Schmelzen und lässt erkalten. Die erkaltete Masse löst sich leicht von der Schaale ab, wenn man diese über einen Bogen weissen Schreibpapiers umstürzt und einige Male behutsam auffallen lässt; sie wird zur Bereitung von Höllenstein verwandt. Bedarf man des krystallisirten Salzes nicht, so lässt man die gesammte Lösung sogleich bis zur Trockene verdunsten, nachdem man dieselbe natürlicher Weise zuvor auf Kupfergehalt geprüft, und, wenn solches vorhanden war, in der erwähnten Weise davon befreit hat.

Erklärung der vorstehenden Entkupferung einer kupferhaltigen Silberlösung.

Die im Vorhergehenden angegebene Methode, aus kupferoxydhaltigen Silbersalzlösungen das Kupfer zu entfernen, beruht darauf, dass, im umgekehrten Verhältniss zur Oxydirbarkeit der Metalle, das Silberoxyd eine stärkere Basis ist als Kupferoxyd, es somit letzteres auf nassem Wege aus seiner Verbindung mit Säuren abscheidet und an dessen Stelle tritt, und zwar sowohl wenn es als reines Oxyd, als auch wenn es als kohlensaures Oxyd mit dessen Lösung erwärmt wird. Bei Anwendung von säurefreiem Oxyde geht übrigens die Abscheidung des Kupfers schneller vor sich, als bei Anwendung von kohlensaurem. Reines kohlensaures Natron ist aber leichter zu erlangen als reines Aetznatron. Um aber zu wissen, wieviel von der Silberlösung ausgefällt werden muss, um mittelst des dadurch gewonnenen (kupferoxydhaltigen) Silberniederschlages alles Kupferoxyd aus der übrigen Silbersalzlösung auszufällen, ist es natürlicher Weise nothwendig, deren Kupferoxydgehalt zu kennen, denn auf 1 Aeq. Kupferoxyd = 40 ist auch genau 1 Aeq. Silberoxyd = 116, also sehr nahe das Dreifache erforderlich. Im Brandsilber beträgt der Kupfergehalt höchstens 1 Proc., nun verhalten sich aber 32 (Aeq. des Kupfers) zu 108 (Aeq. des Silbers) wie 1 zu 3,4. Man wird also 3,4 Proc. von der Silberlösung, welche aber von aller überschüssigen Salpetersäure frei sein muss, was eben durch vorgängiges Eintrocknen und Schmelzen erreicht wird) auszufällen haben, um mittelst des dadurch erzeugten Silberoxydniederschlages alles vorhandene übrige Kupferoxyd zu entfernen. Dieser aliquote Theil wird noch viel weniger betragen können, wenn vorher durch längeres Erhitzen dieser Kupfergehalt noch bedeutend vermindert worden ist, was darauf beruht, dass bei der Temperatur, welche zur Schmelzung des salpetersauren Silberoxyds ausreicht, nichts von

diesem letzteren zersetzt wird, alles salpetersaure Kupferoxyd aber allmälig in Kupferoxyd, salpeterige Säure und Sauerstoff zerfällt.

Anders ist es allerdings, wenn conventionsmässig gemünztes Silber zur Auflösung verwandt worden. Dieses enthält ¼ Kupfer, also mindestens 10mal mehr als Brandsilber. Es muss daher das Schmelzen viel längere Zeit unterhalten, auch eine zeitweilige Prüfung der schmelzenden Masse auf Kupfer mehrmals wiederholt werden, was bei grösseren Mengen lästig ist, oder es muss von vornherein der dritte Theil der gesammten Auflösung der nur kurze Zeit im Schmelzen erhaltenen Massen mit Natron ausgefällt und der wohl ausgewaschene Niederschlag zur Entkupferung der übrigen Zweidrittel verwandt werden. Weil nun aber hier möglicher Weise in dem ausgefällten Kupferoxyd Silberoxyd zurückbleiben kann, in dem Falle nämlich, dass man eine übermässige Menge von der Silberlösung ausgefällt hätte, so muss man, um dieses nicht zu verlieren, das ausgefällte Kupferoxyd mit Salzsäure in geringem Ueberschusse digeriren, wodurch es aufgelöst wird, das beigemengte Silberoxyd aber als Chlorsilber zurückbleibt. Bei noch kupferreicherem Silber ist es aber in pharmaceutischen Laboratorien jedenfalls zweckmässiger, das Silber aus der kupferreichen Lösung mittelst Eisenvitriols (vgl. S. 668) als reines Silber auszufällen, dessen Ueberführung in reines salpetersaures Silberoxyd natürlicher Weise keine weitere Schwierigkeit darbietet.

Behufs der Bereitung von Höllenstein wird das geschmolzene und in Stücke zerschlagene Salz in einer kleinen Porcellanmensur mit Henkel und Ausguss portionweise über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge umgeschmolzen, wobei man zu jeder Portion vor dem Erhitzen ein wenig reine Salpetersäure zusetzen kann, um etwa vorhandenes, während des längeren Schmelzen entstandenes salpetrigsaures Salz oder hinzugekommene organische Staubtheilchen zu zerstören, und, wenn das Salz ruhig fliesst, in die bereit stehende Lapisform aus polirtem Eisen (S. 414 Fig. 116) ausgegossen. — 10 Gewichtsth. reines Silber liefern, unvermeidliche kleine Verluste eingerechnet, mindestens $15^1/_2$ Gewichtsth. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd; ein neuer Thaler, 1 Loth oder 16,66 Grmm. (= $273^1/_3$ Grane) reines Silber enthaltend, liefert somit $26^1/_4$ Grmm. (= 430 Grane), und erfordert nahehin 64 Grmm. (= 18 Drachmen) officinelle Salpetersäure zur Oxydation und Auflösung.

Ausbeute an salpetersaurem Silberoxyd.

§ 414. Das **krystallisirte salpetersaure Silberoxyd** *(Argentum nitricum crystallisatum)* bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle (2- und 2-gliedrig), das **geschmolzene** *(Argentum nitricum fusum)*, gewöhnlich **Höllenstein** *(Lapis infernalis)* genannt, stellt farblose, federkieldicke Cylinder dar, welche auf dem Bruche krystallinisch sind, am Licht allmälig mehr oder weniger grau werden in Folge oberflächlicher Reduction von Silber. Diese ist aber immer nur sehr unbedeutend und auf die medicinische, sowie auf die technische Anwendung des Höllensteins ohne Einfluss. Das krystallisirte und das geschmolzene Salz sind beide wasserleer und in der Zusammensetzung identisch. Es enthält in 100 Th. 68,23 Silberoxyd (63,53 Silber) und 31,77 Salpetersäure. Es ist in gleichviel kalten, in viel weniger heissen Wassers, auch in Weingeist und Aether löslich. Die wässerige Lösung, wenn sie mittelst geschmolzenen Salzes bereitet worden, ist vollkommen neutral, wird am Lichte nicht verändert, ausser wenn das Wasser organische Theile aufgelöst enthält. In solchem Falle färbt sich die Lösung am Licht allmälig violett und setzt endlich schwarze Flocken von reducirtem Silber ab. Es ist überhaupt eine Eigenthümlichkeit der Silbersalze und des salpetersauren Silberoxyds insbesondere, durch Berührung mit organischen Stoffen leicht reducirt zu werden und diese letzteren grau oder schwarz zu färben. Es beruht hierauf die Anwendung einer Lösung dieses Salzes zum Zeichnen der Wäsche, nachdem das Zeug vorher mit einer Lösung von kohlensaurem Natron getränkt und wieder getrocknet worden ist.

Dessen Eigenschaften.

Will man recht schnell eine grosse Anzahl von Stücken zeichnen, so lässt man den Namen in Holz schneiden, dickt das salpetersaure Silberoxyd mit einer Gummiauflösung so stark

Anwendung zum Zeichnen der Zeuge.

ein, dass man eine klebrige Masse erhält, die man auf einer Unterlage ausbreitet; den Holzschnitt drückt man zuerst auf diese Masse, so dass von ihr etwas daran kleben bleibt, und nachher auf eine mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und Gummi getränkte Stelle des Zeuges, nachdem diese trocken geworden ist. Zwischen den Fasern des Zeuges wird nun kohlensaures Silberoxyd abgeschieden und dieses durch das Licht zerlegt. Der Name ist nun ohne das Zeug selbst zu zerstören sehr schwierig zu entfernen. Am besten gelingt es noch durch abwechselndes Behandeln mit Chlorwasser und Aetzammoniakflüssigkeit. Die Anwendung einer Lösung von Cyankalium zu gleichem Zwecke ist wegen der grossen Giftigkeit des Mittels nicht anzurathen.

Mit einem Theil des lebenden thierischen Organismus in Berührung gebracht, zerstört es diesen schnell und tödtet ihn, ohne jedoch weiter in die Säftemasse einzudringen, daher die Anwendung in Form von Stängelchen, um das wuchernde Fleisch betupfen zu können, ohne die gesunden Theile zu berühren, und ebenso auch in sehr verdünnter Lösung bei Brandwunden. Innerlich ist es ein sehr starkes und, in grösseren Dosen, giftiges Arzneimittel. Die Personen, welche es längere Zeit gebraucht haben, erscheinen auf der ganzen Oberfläche des Körpers, welche vom Lichte hat getroffen werden können, bläulich, indem diese vom Silber herrührende Ablagerung an derselben Stelle geschieht, wo das Pigment bei den Negern sich ablagert, nämlich im *Rete Malpighii*.

Erkennung des salpetersauren Silberoxyds.

Das salpetersaure Silberoxyd ist als solches und bezüglich seiner Reinheit sowohl auf trocknem, als auch auf nassem Wege leicht erkenntlich. Trocken auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, st…
aus, veranlasst mit der glühenden Kohle in Berührung Funken
lässt endlich einen Ueberzug von reinem Silber, welches bei
zu einem silberglänzenden Korn zusammenfliesst. Wird die S
die Erhitzung stattgefunden, mit einem Streifen feuchten Curc
so darf, bei Abwesenheit von Salpeter im Höllenstein, dieses
den. — Mit wenig Wasser übergossen, wird es leicht gelöst
welche durch Salmiakgeist nicht gebläut, durch starken Wei
aber durch Chlorwasserstoffsäure auch bei grösster Verdünnu
gen Flocken gefällt wird. — In Betreff einer näheren sowohl
quantitativen Prüfung vgl. Die Prüfung chemischer Arzn
S. 58. —

Knallsilber

§ 415. Wird Untersalpetersäuredampf, durch Einwirkung
von 1,36 auf Stärkemehl erzeugt, in eine Lösung von salpete
in Weingeist eingeleitet, so entsteht augenblicklich ein krys
schlag eines eigenthümlichen Silbersalzes, welches durch seine
ausgezeichnet ist. Man nennt es nach dem Entdecker Brug
silber, zum Unterschiede von dem oben erwähnten nach Ber
Knallsilber. Die empirische Zusammensetzungsformel des
Knallsilbers ist AgC^2NO^2, also genau mit der elementaren Zusan
des cyansauren Silberoxyds (AgO, C^2NO), welches nicht im mi
ist, übereinstimmend. Zur Erklärung dieser merkwürdigen V
Berzelius die durch viele andere Thatsachen unterstützte
dass die im Brugnatelli'schen Knallsilber enthaltene Säure
sei, und als Paarling Stickstoffsilber, AgN, enthalte, welches e… Träger der Explosivität sei, und dass demnach die Zusammensetzung des Brugnatelli'schen Knallsilbers durch die rationelle Formel $AgO, (AgN) C^4 NO^3$ ausgedrückt werden müsse. Diese Ansicht wird wesentlich durch das Verhalten des in Rede stehenden Knallsilbers gegen alkalische Basen und Chlorkalimetalle unterstützt, indem in der That durch diese nur die Hälfte des Silbergehaltes als Oxyd oder Chlorid ausgeschieden werden kann, die andere Hälfte aber in der entstandenen Verbindung verharrt. $AgO(AgN)C^4NO^3 + KCl$ geben demnach $KO(AgN)C^4NO^3 + AgCl$. Vermischt

[m]an die conc. Lösung des eben erwähnten Kalisalzes mit Salpetersäure, so wird [d]urch diese dem Salze das Kali entzogen und ein weisses krystallinisches Pulver [a]bgeschieden, welches HO,(AgN)C^4NO^3 ist, also Silber-Knallsäurehydrat. — Die [H]andhabung des Brugnatelli'schen Knallsilbers erfordert die grösste Vorsicht. [K]leine Mengen desselben stellt man behufs des Versuches gefahrlos folgender[m]assen dar: Man übergiesst in einem kleinen Setzkolben 5 Grane reines Silber, [w]ie man es durch Fällung mit Eisenvitriol erhält, mit 100 Gr. reiner Salpeter[sä]ure von 1,36, erwärmt gelinde und fügt, sobald alles Silber gelöst ist, 150 Gr. [hö]chst rectificirten Weingeistes zu. Man setzt einen kleinen Trichter auf, erwärmt [da]s Kölbchen mit untergesetztem Drahtnetze über der Weingeistlampe, bis der [In]halt auch nach Entfernung vom Feuer heftig zu sieden fortfährt, und fügt dann [ab]ermals 130 Grane desselben Weingeistes hinzu. Das Knallsilber scheidet sich [al]sbald in Gestalt von kleinen weissen silberglänzenden undurchsichtigen Nadeln [a]b. Man giesst das Ganze auf ein Filter, süsst, nach Abfluss der Flüssigkeit, mit [k]altem destillirten Wasser aus, zerreisst dann das Filter noch nass in kleine [S]treifen, welche man auf weisses Fliesspapier legt und darauf, mit Papier bedeckt, [a]n einem lauwarmen Orte trocken werden lässt, und dann in einer kleinen Papp[s]chachtel vorsichtig aufbewahrt. Will man damit Explosionsversuche anstellen, [s]o nimmt man mittelst einer kleinen Zange einen solchen Streifen mit dem darauf [li]egenden Knallsilber heraus und berührt denselben mit einem glimmenden Spähn[c]hen oder schlägt mit dem Hammer darauf. Auch bei einer sehr geringen Menge [d]es Präparates ist der erfolgende Knall ein sehr heftiger. Bereitung des Knallsilbers.

§ 416. Schwefelsaures Silberoxyd. Das schwefelsaure Silberoxyd, $AgOSO^3$, wird zuweilen als Reagens angewandt, so bei der Prüfung des Iod[k]aliums auf salpetersaures Natron (S. 442). Man bereitet es am zweckmässigsten [d]urch Fällung einer conc. Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer conc. [L]ösung von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia ($12\frac{1}{2}$ Th. des letzten Salzes [a]uf 17 Th. des ersteren) und Aussüssen des auf einem Filter gesammelten Nie[d]erschlages mit rectificirtem Weingeiste, worin salpetersaure und schwefelsaure [M]agnesia löslich sind, nicht aber schwefelsaures Silberoxyd. Es ist in 200 Th. [k]altem und 88 Th. siedendem Wasser löslich.

Silber und Chlor.

§ 417. Auf mittelbarem Wege lässt sich ein, dem Silberoxydul ent[s]prechendes Silberchlorür (Ag^2Cl) darstellen. Der durch Chlorwasserstoff[s]äure und lösliche Chlormetalle in Silberoxydsalzlösung hervorgebrachte [w]eisse käsige Niederschlag, gewöhnlich Chlorsilber, *Argentum chloratum*, [g]enannt, ist dem Silberoxyd entsprechend zusammengesetzt, somit AgCl = 143,5, enthält in 100 Th. 75,27 Silber und 24,73 Chlor. Es schmilzt bei ungefähr 260° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hornartigen durchscheinenden, schneidbaren Masse (daher der Name Hornsilber, *Luna cornuta*) erstarrt. Es ist in Wasser und Sauerstoffsäuren unlöslich, in conc. Salzsäure und heissen Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und Salmiak etwas löslich. Diese in den Flüssigkeiten der innern Wege nie fehlenden Salze sind es auch, welche die Resorption des Chlorsilbers vermitteln, sei es nun, dass es unmittelbar als solches oder in Form von aufgelöstem salpetersauren Salze als Arzneimitel angewandt werde. Denn zunächst entsteht auch in letzterem Falle sogleich Chlorsilber. Reichlicher ist Chlorsilber in einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löslich, aus welcher Lösung es jedoch durch Zusatz von essigsaurem Alkali abgeschieden wird. Officineller Salmiakgeist nimmt gegen 5 % seines Gewichts Chlorsilber auf, bei freiwilliger Verdunstung dieser Lö- Chlorsilber

sung krystallisirt es in Oktaëdern aus. Nicht geschmolzenes Chlorsilber absorbirt langsam gegen 18 % Ammoniakgas, die Verbindung $2AgCl\,3NH^3$ erzeugend, welche bei wenig erhöheter Temperatur das Ammoniak wieder abgiebt, daher zur Darstellung von flüssigem Ammoniak dienen kann (S. 341).

Bromkalium, in wässeriger Lösung mit Chlorsilber digerirt, verwandelt es in Bromsilber, Iodkalium unter ähnlichen Verhältnissen in Iodsilber. Durch eine wässerige Lösung von Cyankalium wird Chlorsilber in Cyansilber übergeführt und als Kalium-Silbercyanid (KCy, AgCy) gelöst, welches beim Verdunsten und Abkühlen auskrystallisirt, während Chlorkalium in der Mutterlauge zurückbleibt. — Aehnlich verhält es sich mit einer wässerigen Lösung von unterschwefeligsaurem Natron. Auf 2 Th. dieses Salzes wird 1 Th. Chlorsilber aufgenommen, und die Flüssigkeit enthält nun Chlornatrium und ein Doppelsalz aus unterschwefeligsaurem Alkali und unterschwefeligsaurem Silberoxyd ($AgO\,S^2O^2\,2NaO\,S^2O^2$), welches durch Zusatz von Weingeist zu der Mischung in glänzenden Blättchen und mit 2 Aeq. Wasser verbunden abgeschieden wird. Es schmeckt sehr süss, ist trocken luftbeständig, wird aber in wässeriger Lösung leicht zersetzt, unter Ausscheidung von Schwefelsilber und Schwefelsäure. — Wird mit Wasser zu einem Brei zerrührtes Chlorsilber langsam in siedende Kalilösung eingetragen, so entsteht Chlorkalium und Silberoxyd, welches nach geschehener Verdünnung mit Wasser als ein schweres schwarzes Pulver zu Boden fällt; doch ist die Zersetzung nicht vollständig, und es enthält das Oxyd immer mehr oder weniger Chlorsilber beigemengt, es sei denn, dass man es nach Abgiessen der Flüssigkeit wiederholt mit neuen Portionen Kalilösung behandelt.

Verhalten des Chlorsilbers gegen unterschwefeligsaures Natron, gegen Kali,

Durch Einwirkung des Lichts wird das Silberchlorid zerlegt; es wird zuerst violett und dann schwarz, Siberchlorür bleibt zurück; ist es vollkommen getrocknet und in einem verschlossenen Rohr, so entwickelt sich dabei Chlor; ist es feucht oder mit Wasser bedeckt, so kann auch dieses zersetzt werden, indem sich Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoffgas bilden. Man hat diese Eigenschaft, welche bereits 1773 von Scheele beobachtet wurde, benutzt, um die Bilder der *Camera obscura* zu fixiren, indem man die Zeichnung auf ein mit Chlorsilber getränktes Papier fallen lässt, welches man bereitet, indem man Papier mit einer Auflösung von Höllenstein tränkt und durch eine Kochsalzauflösung zieht. Da auf diese Weise die hellen Theile des Bildes dunkel und die dunkeln hell erscheinen, so muss man von dem erhaltenen Bilde in der *Camera obscura* ein zweites Bild auf Chlorsilberpapier erzeugen. Legt man ein Gewebe dicht auf das Chlorsilberpapier, so erhält man auf letzterem eine genaue Abzeichnung des ersteren. Dieses Verhalten des Chlorsilbers ist der Ausgangspunkt der in neuerer Zeit so wichtig gewordenen Photographie.

gegen Licht.

Silber und Brom.

Bromsilber

§ 418. Viel Aehnlichkeit mit dem Chlorsilber hat das **Bromsilber** (*Argentum bromatum* = AgBr = 188), welches beim Hinzufügen von aufgelöstem Bromkalium oder Bromnatrium zu Silberoxydlösung oder auch beim Digeriren von Chlorsilber mit einer wässerigen Lösung von Bromkalium entsteht. Es hat einen Stich in's Gelbe, ist ebenfalls in Salpetersäure unlöslich, aber löslich in Salmiakgeist, doch bedarf es viel mehr davon, als Chlorsilber. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es nicht verändert. durch gasförmiges und ebenso, obwohl unvollständig, durch wässeriges Chlor (Chlorwasser) dagegen wird es unter Freiwerden von Brom in Chlorsilber übergeführt (vgl. S. 137). Eine wässerige Lösung von Iodkalium damit digerirt, verwandelt es in Iodsilber unter Bildung von Bromkalium.

Silber und Iod.

Iodsilber.

§ 419. **Iodsilber**, *Argentum iodatum*, AgI = 235, in 100 Th. folglich 46 Silber und 54 Iod enthaltend, kommt natürlich vor (Mexiko) und

wird künstlich durch Fällung einer Silberoxydlösung durch eine wässerige Lösung von Iodkalium, oder durch Digestion von Chlorsilber oder Bromsilber mit einer wässerigen Lösung von Iodkalium erhalten. Dieses ist ein gelblichweisses Pulver, tiefer gelb als Bromsilber, wie dieses in Salpetersäure unlöslich, davon aber und vom Chlorsilber wesentlich durch die äusserst geringe Löslichkeit in Salmiakgeist unterschieden. Nach Martini bedarf 1 Th. desselben 2560 Th. officinellen Salmiakgeistes zur Lösung. Es geht aber dadurch die gelbliche Farbe in das rein Weisse über, indem es davon 3,2 bis 4,7 % aufnimmt (Vogel). Concentrirte Lösungen von Iodkalium und Iodnatrium nehmen viel mehr davon auf, ebenso auch concentrirte Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Silberoxyd, daher es auch durch Zusatz von Wasser zum Theil wieder abgeschieden wird. Chlorgas treibt aus dem Iodsilber das Iod aus und verwandelt es in Chlorsilber, ebenso concentrirtes Chlorwasser. Unterschwefeligsaures Natron verhält sich wie gegen Chlorsilber. Iodsilber spielt in der Photographie eine wichtige Rolle. Iodsilber.

Silber und Cyan.

§ 420. Cyansilber, *Argentum cyanatum*, AgCy = 134, entsteht beim Zusammenbringen von Silberoxydlösung mit Cyanwasserstoff in Gestalt eines weissen käsigen Niederschlages, welcher, dem Lichte ausgesetzt, sich nicht schwärzt, und dadurch vom Chlorsilber zunächst sich unterscheidet. Es ist wie dieses in Salmiakgeist leicht löslich, in kalter Salpetersäure unlöslich. Wird es jedoch mit einem Uebermaass von officineller Salpetersäure erwärmt, so wird es zum Theil aufgenommen, fällt aber beim Erkalten wieder aus, bei längerem Erwärmen wird es zersetzt und verschwindet ganz. Auch beim Sieden mit einem Gemisch aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Wasser wird es unter Entwickelung von Blausäure und Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd zersetzt, so dass es auf diese Weise vom Chlorsilber getrennt werden kann. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es auch in der Kälte schnell in Chlorsilber übergeführt, in der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich nun Blausäure leicht nachweisen. — Mit gelbem Schwefelammonium digerirt, liefert es Schwefelsilber, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten Rhodanammonium, welches mit verdünnter Eisenchloridlösung die bekannte Reaction giebt. Mit anderthalb Mal so viel Iod gemischt und in einem Kölbchen erhitzt, liefert es ein Sublimat von leicht erkenntlichem Iodcyan. Für sich allein im Porcellantiegel erhitzt, giebt es Cyangas aus und als fixen Rückstand ein Gemenge aus metallischem Silber und Paracyansilber, worin über 49 % durch Salpetersäure nicht ausziehbares Silber enthalten sind. — Mit Kalilösung erwärmt, geht das Cyansilber unter Ausscheidung der Hälfte des Silbers im Zustande von grauschwarzem Silberoxyd in Cyansilberkalium, welches gelöst bleibt, über. Die Neigung des Cyansilbers, mit den Cyanalkalimetallen derartige Doppelverbindungen einzugehen, ist überhaupt sehr gross, wie daraus hervorgeht, dass sogar metallisches Silber bei Zutritt der Luft vom Cyankalium gelöst wird, indem das Doppelcyanür und Kaliumoxyd entstehen. Auch Chlorsilber wird von Cyankaliumlösung aufgenommen, und die Lösung enthält Chlorkalium und Cyansilberkalium, welches beim Concentriren der Flüssigkeit durch Verdunsten auskrystallisirt.

Cyansilber. Cyan-Silberkalium.

Das Cyansilberkalium (KCy, AgCy) hat für die sogenannte galvanische Versilberung auf nassem Wege eine besondere Wichtigkeit erlangt. Man stellt es am einfachsten dar, indem man zu in Wasser vertheiltem frisch gefällten Cyansilber so lange Cyankalium in kleinen Portionen zufügt, bis das erstere vollständig gelöst ist. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten concentrirt und krystallisiren gelassen. Es bildet farblose, luftbeständige, oktaëdrische Krystalle, welche in 8 Th. kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser zu einer neutralen geruchlosen Flüssigkeit löslich sind. Säuren fällen unter Zersetzung des Cyankaliums Cyansilber daraus aus, ebenso auch Höllensteinlösung unter Bildung von salpetersaurem Kali. Um die Versilberungsflüssigkeit darzustellen, löst man 1 Th. des Salzes in 10 Th. Wasser auf, fügt noch $^1/_8$ Liebig'sches Cyankalium hinzu und kocht, um das Cyansäuresalz zu zersetzen, so lange, als noch Ammoniak entweicht.

64. Quecksilber.

Hg = 100.

(Hydrargyrum. Argentum vivum. Mercurius vivus.)

Vorkommen und Gewinnung des Quecksilbers.

§ 421. Das **Quecksilber** ist schon in sehr früher Zeit, obwohl später als Gold und Silber, bekannt gewesen. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke in Europa sind zu Idria in Illyrien, Almaden in Spanien, Landsberg im bayerischen Rheinkreise. Ausserdem wird gegenwärtig auch Quecksilber aus China, Mexiko und Californien eingeführt. Es wird sowohl gediegen (Jungfer-Quecksilber), als auch vererzt, am häufigsten durch Schwefel, vorgefunden, und zwar theils rein (natürlicher Zinnober), theils mit Gangart, bituminösem Schiefer, Mergel, Kalk- und Sandstein innig gemengt (Stahlerz, Ziegelerz, Lebererz). Aus diesen Erzen wird das Quecksilber durch Destillation mit Kalk oder Hammerschlag aus eisernen Retorten (deutsches Verfahren), durch Rösten der Erze in eigenen Oefen in unmittelbarer Berührung mit dem Flammenfeuer und Condensation der Dämpfe in Kammern (illyrisches Verfahren), oder ineinandergefügten an beiden Enden offenen Vorlagen, sogenannten Aludeln (spanisches Verfahren), gewonnen, und in schmiedeeisernen Flaschen und zusammengeschlagenen gegerbten Hammelfellen in den Handel gebracht. Aus China wird das Quecksilber in ausgehöhlten Stücken von Bambusstämmen von 1 Fuss Länge und 3 Zoll Dicke versandt. Das Quecksilber des Handels, durch Filtration durch ein durchstochenes Filter von grauem Fliesspapier von allem mechanisch anhängenden Schmutze befreit, ist bei vollkommen blanker Oberfläche zu allen pharmaceutischen Zwecken hinreichend rein; zuweilen kann es jedoch geringe Mengen fremder Metalle (Blei, Zinn, Wismuth) enthalten und bedeckt sich dann leicht mit einem grauen Häutchen, welches nach den Untersuchungen von **Meier** in Fürth aus den Amalgamen der fremden Metalle besteht, welche sich in dem überschüssigen Quecksilber nicht auflösen und als specifisch leichter auf der Oberfläche desselben ausgeschieden werden. Man kann es sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege hiervon leicht reinigen.

Reinigung des Quecksilbers auf trocknem Wege.

Reinigen auf trockenem Wege: Man giesst in eine Flasche von starkem Glase, welche von den darin zu behandelnden Substanzen nur bis zu $^1/_3$ angefüllt wird, 2 Pfund oder mehr von dem zu reinigenden Quecksilber, schüttet dazu $^1/_{80}$ bis $^1/_{40}$ fein präparirtes Quecksilberoxyd, verschliesst die Flasche mit einem passenden Korke, überbindet letzteren mit einem starken Faden und schüttelt nun das Ganze anhaltend, bis das rothe Quecksilberoxyd eine fast graue Farbe angenommen hat. Man schüttet hierauf Alles in eine tubulirte Porcellanretorte von

passender Grösse [illegible] dieselbe [illegible] verschiedenen [illegible] eisernen [illegible] auch [illegible] Retorte [illegible] bung [illegible] dem [illegible] allmälig [illegible] lange [illegible] Glühen der Retorte [illegible] in der Retorte [illegible] dünnen [illegible] lich [illegible] tion durch [illegible]

[illegible] Glase [illegible] wichte [illegible] salpetersaurer [illegible] viel destillirtem Wasser [illegible] und schüttelt [illegible] ses Schütteln [illegible] Ganze [illegible] man [illegible] wiederholt mit destillirtem Wasser [illegible] trocknet [illegible] in die Flasche [illegible] Gewicht [illegible] Gebrauche [illegible] über, [illegible] gefüllt und [illegible] Reduction durch Zinnchlorür [illegible]

Vollkommen reines Quecksilber [illegible] Erhitzen eines [illegible] Eisenfeile oder Aetzkalk [illegible] zweiten [illegible]

a. [illegible]

b. [illegible]

Das reine Quecksilber ist fast silberweiss und [illegible] Metallglanz, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, [illegible] und geschmeidig, über 360° dampfförmig. Das spec. Gew. des flüssigen bei 0° ist = 13.596, des festen = 14.4, des Dampfes [illegible] oder = 6.9, das spec. Gew. der Luft = 1 gesetzt. Die Ausdehnung, welche das flüssige Quecksilber beim Erwärmen [illegible] erleidet, ist sehr gleichmässig und beträgt für jeden Grad [illegible] des Raumes, den es bei 0° einnimmt. Hierauf, wie auf seinem [illegible] punkt und hohen Siedpunkt, und dass es an Glase nicht haftet, beruht seine Vorzüglichkeit zur Construction von Thermometern. Wie Wasser verdampft das Quecksilber auch bei Temperaturen weit unterhalb seines Siedpunktes, daher wegen der nachtheiligen Wirkung, welche Quecksilberdämpfe auf den Organismus ausüben, Personen, welche viel mit Quecksilber zu thun haben, hierbei grosse Vorsicht beobachten müssen. Nach den Beobachtungen vom Apotheker Meier in Fürth wird übrigens die Verdunstung des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Gehalt von $^{1}/_{10000}$ Zinn vollständig sistirt, bei grösserem Zinngehalt dagegen

($^{1}/_{1000}$ — $^{1}/_{5000}$) soll das ursprüngliche Verhalten wieder eintreten. Mit der ersteren Beobachtung in naher Beziehung steht die Angabe von Millon, nach welcher von chemisch reinem Quecksilber innerhalb derselben Zeit und unter gleichen äusseren Verhältnissen dreizehnmal so viel überdestillirt, als von Quecksilber, dem $^{1}/_{10000}$ Blei zugesetzt war. Zink war dagegen ohne Einfluss, und ein Minimum von Platin übte gerade den entgegengesetzten aus, es erhöhte nämlich in ausnehmendem Grade die Schnelligkeit der Destillation.

Verhalten des Quecksilbers an der Luft.

Das reine Quecksilber behält in trockner und feuchter Luft seinen Glanz dauernd bei, und auch Säuren rufen keine Absorption atmosphärischen Sauerstoffs hervor. Wird es in einem, Luft enthaltenden Gefässe längere Zeit einer anhaltenden schüttelnden Bewegung unterworfen, so wird es in ein graues Pulver (*Aethiops per se*) verwandelt, welches indess weiter nichts ist, als ein Haufwerk von ausserordentlich feinen Quecksilberkügelchen, die durch eine dünne Lufthülle am Zusammenfliessen gehindert werden, was aber beim Drücken, Reiben und Erwärmen sofort geschieht. War jedoch das Quecksilber durch wenn auch noch so geringe Spuren unedler Metalle verunreinigt, so erleiden diese hierbei eine Oxydation, das gebildete Oxyd lagert sich zwischen die Quecksilberkügelchen und hindert nun dauernd ihr Zusammenfliessen.

Was man ehemals unter *Aethiops* verstand.

Aehnliche, fein zertheiltes Quecksilber enthaltende Mischungen, ehemals im Allgemeinen *Aethiopes* genannt, werden auch erhalten, wenn Quecksilber anhaltend mit Substanzen zerrieben wird, welche auf dasselbe nicht chemisch einwirken, so mit Zucker (*Aethiops saccharatus*), Kreide (*A. cretaceus, Grey powder* der Engländer), Gummi (*A. gummosus*), Fett (*A. adiposus*, gewöhnlich *Unguentum cinereum s. neapolitanum* genannt) u. s. w. In solcher fein zertheilten Form übt das Quecksilber eine energische Wirkung auf den Organismus, obwohl es im unvertheilten zusammenhängenden Zustande in bedeutender Menge verschluckt werden kann, ohne nachtheilige Folgen nach sich zu ziehen. Aehnlich mag es mit der ehemals als kräftiges wurmabführendes Mittel gerühmten *Aqua mercurialis* (*Eau des nègres*) sich verhalten, welches eine frisch bereitete Abkochung von Quecksilber war, also Wasser, worin Quecksilberdampf diffundirt ist.

Aqua mercurialis.

Die Verbindungen von Quecksilber mit Metallen werden im Allgemeinen Amalgame genannt; manche solcher Verbindungen kommen natürlich vor, so Silberamalgam. Sie lassen sich mehrentheils unmittelbar durch Einwirken von Quecksilber auf das betreffende Metall, andere dagegen nur auf mittelbarem Wege darstellen, so Eisenamalgam.

§ 422. In einem mit sauerstoffhaltiger Luft angefüllten Raume bei einer seinem Siedepunkte (360° C.) nahen Temperatur dauernd erhalten, nehmen die Quecksilberdämpfe allmälig Sauerstoff auf und es verwandelt sich das Quecksilber in rothes, schuppig-krystallinisches Oxyd, welches an den Wandungen des Gefässes und auf die Oberfläche des Metalles sich niederschlägt, daher auch, in solcher Weise gewonnen, ehemals *Mercurius ruber praecipitatus per se* genannt wurde. Dagegen zersetzt Quecksilber Wasser bei keiner Temperatur und auch nicht bei Gegenwart von Säuren, wohl aber zersetzt es Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd und eines salpetersauren Quecksilbersalzes. Chlorwasserstoff und Iodwasserstoff in wässeriger Lösung, Phosphorsäure, Essigsäure und sonstige Pflanzensäuren sind ohne Wirkung auf Quecksilber, ebenso Alkalien; Chlor, Brom, Iod verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar damit, Schwefel schwieriger. Die Quecksilberverbindungen im Allgemeinen sind in

Mercurius praecipitatus ruber.

sser löslich oder nicht (die Verbindungen des Quecksilbers mit Schwe- mit Iod, mit Chlor und Brom im *minimo*, viele Quecksilbersauerstoff- ze); die unlöslichen oder unvollständig löslichen werden beim Erwär- n mit Salpetersäure allein oder mit einem Gemenge aus dieser und lzsäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Lösung gebracht. Streifen blanken Kupferblechs, mit einer solchen Lösung nach vor- iger Verdünnung mit Wasser digerirt, wird silberweiss; wird dann der ferstreifen mit reinem Wasser abgespült, zwischen weissem Fliesspapier ocknet, zusammengerollt und in einer engen, an einem Ende verschlos- n Glasröhre über der Weingeistlampe erhitzt, so erscheint im kälteren le der Röhre ein Sublimat von Quecksilberkügelchen. Wird ferner zu solchen Lösung viel von einer mit einem Uebermaass von Salzsäure tzten Zinnchlorürlösung zugefügt und die Mischung erwärmt, so ent- zunächst ein weisser (Calomel) und dann ein grauer Niederschlag metallischem Quecksilber.

Verhalten der Quecksilberverbindungen im Allgemeinen.

in sehr präcises Verfahren zur Ermittelung auch sehr geringer Mengen von silber in salzsaurer Lösung bei Gegenwart organischer Substanzen, welche mittelbare Anwendung anderweitiger Reagentien nicht gestatten, ist folgen- Man windet um ein Stück blanken Eisendraht (ein Bruchstück von einer nadel) von etwa 1—1½ Zoll Länge ein Stück etwas starken Platindrahts, esst in einem Reagircylinder oder Kelchglase mit der verdünnten salzsauren gkeit und stellt das Ganze durch mehrere Stunden bei Seite. Das Queck- wenn es vorhanden, hat sich innerhalb der Zeit theils auf das Eisen, theils as Platin in Gestalt eines silberglänzenden Ueberzuges abgelagert. Man die Vorrichtung aus der Flüssigkeit heraus, spült mit Wasser ab, sondert Metalle von einander und legt dieselben behufs vollständiger Austrocknung eissem Fliesspapier eine kurze Weile an einen warmen Ort. Bringt man nun isendraht in eine an einem Ende verschlossene und eng ausgezogene Glas- und erhitzt über der Lampe bis zum Glühen, so verdampft das Quecksilber gert sich in Gestalt von feinen, mit der Loupe leicht wahrnehmbaren Kü- n im oberen Theil der Röhre ab. Bringt man andererseits die Platinspirale en kleinen Reagircylinder, auf dessen Boden ein nadelkopfgrosses Körnchen ch befindet, und lässt in Zimmerwärme stehen, so erscheint nach einiger Zeit latindraht mit einem krystallinischen Ueberzug von rothem Iodquecksilber kt, welches durch Erhitzen des Drahts in einer Glasröhre davon getrennt ufsublimirt werden kann.

Auf trocknem Wege werden alle Quecksilberverbindungen zersetzt und t erkenntliches metallisches Quecksilber daraus abgeschieden, wenn sie etwas frisch geglühtem Natronkalk gemengt in eine an einem Ende schmolzene Glasröhre gebracht, darauf mit einer Schicht desselben Na- kalks bedeckt und in der Art erhitzt werden, dass zunächst der un- engte Natronkalk und darauf das Gemenge zum Glühen gebracht wird. hter und sicherer geht die Reduction vor sich, wenn anstatt Natron- ein Gemenge aus Cyankalium und Magnesit genommen wird, doch dies nur dann geschehen, wenn man von der Abwesenheit von Salpe- ure überzeugt ist, da bei Vorhandensein dieser letztern unter sol- Umständen heftige Verpuffungen eintreten können.

1. Quecksilber und Sauerstoff.

§ 423. Quecksilber geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, näm- Quecksilberoxydul, *Oxydum hydrargyrosum* = Hg^2O, und Queck- eroxyd, *Oxydum hydrargyricum* = HgO. Beide sind basisch und er- en mit Säuren zwei Reihen von Quecksilbersauerstoffsalzen, nämlich

Quecksilber-Sauerstoffverbindungen.

Quecksilberoxydulsalze, *Sales hydrargyrosi*, und Quecksilberoxydsalze, *Sales hydrargyrici*, welche alle mehr oder weniger giftig wirken, ganz besonders aber diejenigen, welche Oxyd als Grundlage enthalten.

Gegen Reagentien verhalten sich beide Arten von Quecksilbersalzen wesentlich verschieden, nämlich:

Deren Verhalten gegen Reagentien.

Schwefelwasserstoffwasser zu Oxydulsalzlösung allmälig zugesetzt, bewirkt sogleich einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür, Hg^2S, welches aber leicht in Metall und die höhere Schwefelungstufe zerfällt. — In Oxydsalzlösungen entstehen bei allmäligem Zusatze des Reagens und Schütteln successiv weisse, gelbe oder gelbrothe Niederschläge, welche endlich in's vollkommene Schwarz übergehen. Die ersteren Niederschläge sind Verbindungen von Schwefelquecksilber mit Quecksilberoxydsalz; der schwarze Niederschlag ist Quecksilbersulfid, HgS. Durch dieses eigenthümliche Verhalten unterscheiden sich die Quecksilberoxydsalze wesentlich von den Salzen aller übrigen, durch Schwefelwasserstoff ebenfalls mit schwarzer Farbe fällbaren Metalle. Auch wird das gefällte Schwefelquecksilber von officineller Salzsäure und ebenso von officineller Salpetersäure, selbst beim Erwärmen damit, weder oxydirt noch aufgelöst, wohl aber, wenn beide Säuren zugleich angewandt werden. Die Flüssigkeit enthält dann Quecksilberchlorid. Das Quecksilbersulfid ist endlich auch bei Anwesenheit von freiem Alkali in Lösungen von Schwefelalkalimetallen auflöslich, scheidet sich aber beim Uebersättigen mit Schwefelwasserstoff, und sogar schon beim Verdünnen mit vielem Wasser wieder aus. — Aehnlich wie Schwefelwasserstoffwasser verhält sich auch eine verdünnte Lösung von Schwefelammonium.

Chlorwasserstoffsäure erzeugt in Quecksilberoxydullösung auch bei grösster Verdünnung sogleich eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag (Quecksilberchlorür), welcher in zugesetzter Salpetersäure unlöslich ist (wofern Wärme vermieden wird) und durch Aetzammoniak sich schwarz oder schwarzgrau färbt, aber nicht löst. Hierdurch ist dieser Niederschlag wesentlich von dem unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden Silberniederschlage (Chlorsilber) sogleich unterschieden, ebenso auch von den ähnlichen Niederschlägen, welche Salzsäure unter gewissen Umständen in Wismuthoxyd- und Bleioxydlösung hervorrufen kann. Der Wismuthniederschlag (basisches Chlorwismuth) wird durch Aetzammoniak noch vermehrt, durch weiteren Salzsäurezusatz wieder gelöst. Der Bleiniederschlag (Chlorblei) wird durch viel Wasser gelöst, kommt daher bei grosser Verdünnung nicht zum Vorscheine, wird durch Ammoniakzusatz vermehrt. — In Quecksilberoxydlösungen entsteht durch Chlorwasserstoffsäure kein Niederschlag, doch zeigt die Mischung nun in Folge der stattgefundenen Ueberführung des Oxydes in Chlorid manche Verschiedenheit von der ursprünglichen Lösung.

Cyanwasserstoffsäure veranlasst in quecksilberoxydulhaltigen Flüssigkeiten eine Fällung von metallischem Quecksilber in Gestalt eines schweren grauen Pulvers, während die Flüssigkeit nun Cyanquecksilber aufgelöst enthält (vgl. S. 393). — In Quecksilberoxydlösung findet keine sichtbare Reaction statt, weil das entstandene Quecksilbercyanid gelöst bleibt, in Folge dessen sich aber die Lösung nun gegen manche Reagentien, so besonders gegen Alkalien, anders verhält als ursprünglich. Sie wird nun durch Alkalien nicht mehr gefällt.

Aetzkaliflüssigkeit bringt in Quecksilberoxydullösuug einen schwarzen Niederschlag (Quecksilberoxydul) hervor; in Oxydlösung, wenn nicht nebenbei ein Ammoniaksalz vorhanden ist, entsteht ein blassgelber Niederschlag. Beide Niederschläge sind in einem Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslich. Ebenso verhalten sich Lösungen von Aetznatron, Aetzkalk u. s. w.

Aetzammoniakflüssigkeit verhält sich gegen Quecksilberoxydullösung anscheinend wie Kalilösung, in oxydhaltiger Lösung dagegen entsteht dadurch ein weisser Niederschlag. Die Niederschläge sind ammoniakhaltige basische Salze.

Iodkalium bringt in Quecksilberoxydullösung einen grünlichgelben (Quecksilberiodür), in Quecksilberoxydlösung einen rothen Niederschlag (Quecksilberiodid) und in oxydul- und oxydhaltiger Lösung einen citrongelben Niederschlag (Quecksilberiodür-iodid) hervor. Sämmtliche Niederschläge sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, der erstere unter Ausscheidung von Quecksilber.

Schwefelsaures Natron und ebenso auch verdünnte Schwefelsäure veranlassen in Quecksilberoxydullösung einen weissen Niederschlag (schwefelsaures Quecksilberoxydul), in Oxydlösung einen gelben Niederschlag (basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, ehemals Mineraltupith genannt). Verhalten der Quecksilbersalze gegen Reagentien.

Metallisches Zink, Eisenoxydulsalze, phosphorige Säure und Ameisensäure scheiden aus Lösungen von Quecksilbersauerstoffsalzen überhaupt metallisches Quecksilber ab. Das Zink wird jedoch dadurch nicht amalgamirt, sondern das Quecksilber scheidet sich in Gestalt eines grauen Pulvers ab. — Beim Glühen mit Natronkalk liefern alle Quecksilbersauerstoffsalze ein Sublimat von metallischem Quecksilber (man kann hierzu den Apparat Fig. 146 benutzen).

Von Sauerstoff-Quecksilberverbindungen werden folgende als Arzneimittel benutzt:

a. Quecksilberoxyd.

HgO = 108.

(Hydrargyrum oxydatum rubrum. Oxydum hydrargyricum. Mercurius ruber.)

§ 424. Das Quecksilberoxyd wurde ehemals durch anhaltendes Erhitzen von Quecksilber in lang- und enghalsigen Glaskolben (Phiolen) bereitet (vgl. S. 680), gegenwärtig geschieht die Bereitung aber fast allgemein auf nassem Wege mit Hilfe von Salpetersäure. Darstellung des Quecksilberoxyds.

Man übergiesst zu diesem Zwecke in einer bestrickten tiefen und flachen kesselförmigen) Porcellanschaale 6 Th. reines Quecksilber mit 7—8 Th. officineller Salpetersäure (von 25 % Säuregehalt), bedeckt die Schaale mit einer anderen flacheren und weiteren Schaale oder am besten einem Teller, und zwar die convexe Seite nach unten, und stellt sie auf warmen Sand, bis das Quecksilber fast verschwunden, wobei man gegen das Ende mittelst eines Porcellanspatels die entstandene Salzkruste öfters durchbricht und umrührt. — Unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in rothgelbe Dämpfe von Untersalpetersäure übergeht, verwandelt sich das Quecksilber wesentlich in wasserhaltiges anderthalb-basisches salpetersaures Quecksilberoxydul, nämlich:

$$6Hg + 3(NO^5 + Aq.) = 3Hg^2O\,2NO^5, HO + NO^2.$$

Nachdem, wie gesagt, alles metallische Quecksilber fast verschwunden ist, wird die Schaale etwas tiefer mit Sand umgeben und der Inhalt unter Umrühren, um festes Ansetzen zu vermeiden, bis zur vollständigen Trockne verdunstet. Das trockene Salz wird hierauf in der Schaale selbst vorsichtig fein zerrieben, letztere von Neuem mit dem Teller bedeckt und nun über freiem Feuer so lange erhitzt, bis beim Abheben des Tellers gelbe Dämpfe sich nicht mehr wahrnehmen lassen, vielmehr ein Anflug von feinen Quecksilberkügelchen auf der unteren Seite des Tellers sich zu zeigen beginnt. Unter Entwickelung von salpetriger Säure, Untersalpetersäure und Wasserdämpfen ist nun alles Quecksilber in Quecksilberoxyd umgewandelt, nämlich:

$$3Hg^2O\,2NO^5, HO = 6HgO + NO^3 + NO^4 + HO.$$

Man entfernt die Schaale vom Feuer und lässt erkalten. Behufs der arzneilichen Anwendung wird das also gewonnene Oxyd nun durch Lävigiren mit destillirtem Wasser auf einem Präparirsteine aus hartem Gesteine (Basalt, Grünstein), nicht aber Marmor, (oder bei kleinen Mengen in einem flachen Porcellanmörser mit Ausguss) in das feinste Pulver verwandelt, dieses hierauf in einer Schaale mit Ausguss (oder bei Anwendung eines Mörsers in dem Mörser selbst), zunächst mit destillirtem Wasser, dem etwas Aetznatronlauge zugefügt worden, um etwaige Ueberreste von Salpetersäure zu entfernen, unter öfterem Umrühren digerirt, dann absetzen gelassen und nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit das Oxyd zu wiederholten Malen mit neuen Portionen von reinem Wasser ausgesüsst, bis letzteres Curcumapapier nicht mehr bräunt. Man lässt dann in der Schaale selbst, welche man mit Fliesspapier bedeckt, im Trockenschranke vollständig trocken werden und bringt es in das Aufnahmegefäss. Die Ausbeute wird in Folge un-

vermeidlicher kleiner Verluste nur sehr wenig mehr betragen, als Quecksilber Anwendung genommen worden.

Schaalen, Teller und Mörser werden am besten nicht rein gemacht, sondern als zu de selben Zwecke bleibend bestimmt gut bedeckt an einem passenden Orte aufbewahrt.

Quecksilberoxyd auf trockenem Wege.

Das in der eben beschriebenen Weise gewonnene Quecksilberox stellt ein rothgelbes, glanzloses, schweres, feines Pulver dar. Das Handel vorkommende, in grösserem Maassstabe dargestellte nicht lävigi Oxyd erscheint mehrentheils in aus glänzenden gelbrothen krystallinisch Schüppchen bestehenden, mehr oder weniger zusammenhängenden Masse welche jedoch beim Zerreiben ebenfalls ein glanzloses röthlichgelbes Pulv geben, das bei Verwendung zu arzneilichen Zwecken ebenfalls auch z nächst mit alkalihaltigem und dann mit reinem Wasser ausgewasch werden muss.

Das reine Quecksilberoxyd besteht in 100 Th. aus 92,6 Quecksilb und 7,4 Sauerstoff. Beim Erhitzen wird die Farbe dunkler, fast schwar beim Erkalten tritt die ursprüngliche Farbe wieder ein. Bei einer Ten peratur, die höher als der Kochpunkt des Quecksilbers (360° C.) is zerfällt es in Quecksilber, das aufsublimirt, und in Sauerstoff, welch gasförmig entweicht. Es besitzt ein spec. Gewicht = 11,3, ist geruchlo schmeckt scharf metallisch, wirkt äusserst giftig. Von reinem Wass wird es in geringer Menge aufgenommen, nicht aber von Weingeist un Aether. Chlorwasserstoffsäure löst es zu Quecksilberchlorid, Cyanwasser stoffsäure zu Cyanquecksilber auf. Organische Substanzen, als Gumm Zucker, Fett, mit Wasser und Quecksilberoxyd zerrieben, reduciren e allmälig zu Metall.

Man erkennt das officinelle Quecksilberoxyd als solches leicht am äussere Ansehen, der Schwere und dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Menge i einem trockenen Reagircylinder über der Weingeistlampe — es wird dunkler, fas schwarz und verschwindet allmälig gänzlich, indem es in aufsublimirendes Queck silber und ein farb- und geruchloses Gas zerfällt, in welchem ein glimmende Spahn sich entflammt. Wegen näherer Prüfung vgl. die Prüfung chemische Arzneimittel etc. 1866. S. 129.

Bereitung des Quecksilberoxyds auf nassem Wege

§ 425. Das Quecksilberoxyd kann auch auf nassem Wege gewonnen werde durch Zersetzung von aufgelöstem salpetersaurem Quecksilberoxyd oder von aufgelöstem Quecksilberchlorid mittelst einer Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron, nämlich:

a. $HgONO^5 + KOHO +$ Wasser $= HgO + KONO^5 +$ Wasser,

b. $HgCl + KOHO +$ Wasser $= HgO + KCl +$ Wasser.

Zu diesem Zwecke wägt man in einem Becherglase oder in einer Porcellanmensur oder endlich in einer Porcellanschaale mit Ausguss eine beliebige Menge salpetersaure Quecksilberoxydflüssigkeit (§ 426) ab, oder man löst in der Schaale eine beliebige Menge Quecksilberchlorid in 10 Th. heissen destillirten Wassers auf und fügt dazu unter Umrühren Aetzkali- oder Aetznatronlauge bis zur stark alkalischen Reaction, fährt mit dem Umrühren noch eine Zeitlang fort, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, übergiesst von Neuem mit destillirten Wasser, lässt abermals absetzen, giesst ab und fährt so fort, bis das abfliessende Wasser Silberlösung ungetrübt lässt. Zuletzt lässt man den Niederschlag in der Schaale selbst trocken werden. — Das also gewonnene Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum via humida s. per praecipitationem paratum*) hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das Vorhergehende, ist somit kein Hydrat, besitzt aber eine mehr gelbe Farbe und ist sonst auch durch manche chemische Eigenthümlichkeiten davon unterschieden, darf daher zu arzneilichen Zwecken demselben nicht substituirt werden. Chlorgas, welches auf das auf trockenem Wege gewonnene Oxyd kaum einwirkt, wirkt auf das gefällte Oxyd mit grosser Heftigkeit

Dessen abweichende Eigenthümlichkeiten.

[illegible] Menge Stickstoff- [illegible] Queck- silber.

[illegible] von [illegible] ist dadurch das [illegible] $= NHg^2$ verwandelt, [illegible] Aetzammoniak- [illegible] Quecksilber- [illegible] oxydhydrat [illegible] wird aber auf 130° er- [illegible] Eigenschaften und [illegible] charakterisirten Salzen, welche [illegible] die betreffenden Quecksilber- [illegible] Ammoniumsalze gewonnen werden [illegible] gegeben, dass dieser Körper [illegible] stärker wie Ammoniak, und so- [illegible] übrigen Verbindungen dagegen [illegible] Basis. Die salpetersaure Ver- [illegible]

[illegible] Quecksilberoxyd und Salpetersäure.

[illegible] Quecksilberoxyd mit der doppelten Menge officin. Salpeter- [illegible] zu normalem salpetersauren Quecksilberoxyd, [illegible] Lösung wird auch erhalten, wenn 3 Th. reinen [illegible] mit 9 Th. Salpetersäure in einem Digerirkolben im heissen [illegible] lange digerirt werden, bis ein mittelst eines Glasstabes [illegible] Tropfen, in verdünnte Kochsalzlösung gebracht, keine [illegible] mehr veranlasst. Unter Auftreten von Stickoxyd, welches [illegible] entweicht und an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in [illegible] Dämpfe von Untersalpetersäure übergeht, hat sich alles Queck- [illegible] Kosten eines Theils der Salpetersäure zu Quecksilberoxyd oxy- [illegible] dieses mit der übrigen Säure zu normalem salpetersauren Queck- [illegible] verbunden, nämlich:

$$3Hg + 4(NO^5 + Aq.) = NO^2 + 3HgO\,NO^5 + Aq.$$

[illegible] Auflösung dieses Salzes von einem spec. Gewicht = 1,175 [illegible] und [illegible] 1 Th. Quecksilberoxyd und mehrentheils auch etwas überschüssige [illegible] enthaltend, war ehemals unter dem Namen *Liquor Hydrargyri* [illegible] oder auch *Mercurius nitrosus liquidus calide paratus* officinell. [illegible] eine klare, farblose, höchst ätzende Flüssigkeit, durch Salzsäure [illegible] viel Kalkwasser getröpfelt einen gelben Niederschlag veranlassend, auf [illegible] Kupferblech zunächst einen schwarzen Fleck und darauf nach dem Ab- [illegible] mit Wasser eine scheinbare Versilberung bewirkend, welche beim Erhitzen [illegible] schwindet.

In fester Form lässt sich das normale salpetersaure Quecksilberoxyd [illegible] schwierig darstellen; aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung [illegible] beim Erkalten mehrentheils zweibasisches salpetersaures [illegible] oxyd ($2HgO, NO^5\,2HO$) an. Man gewinnt dieses letztere [illegible]

Salz, wenn man wie im Vorhergehenden verfährt, auf 3 Quecksilber aber nur 7 officinelle Salpetersäure anwendet, nach geschehener Lösung und vollständiger Oxydation 3 heisses Wasser zufügt und das Ganze an einen kalten Ort hinstellt. Klare farblose säulen- oder nadelförmige Krystalle scheiden sich aus. Die davon abgegossene Mutterlauge enthält normales Salz und giebt mit Wasser einen reichlichen gelben Niederschlag, welcher ein noch basischeres Salz ist, nämlich $3HgO, NO^5, HO$.

Mineral-turpeth. Wird die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, bei möglichster Abwesenheit von überschüssiger Säure, anstatt mit reinem Wasser mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron versetzt, so ist der entstehende gelbe Niederschlag $3HgO, SO^3$, d. h. dreifach-basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd (*Sulfas trihydrargyricus s. Hydrargyrum oxydatum sulfuricum praecipitatum*). Dieses Präparat war ehemals unter dem Namen Mineralturpeth, *Turpethum minerale*, officinell, weil man in Betreff der arzneilichen Wirkung eine gewisse Aehnlichkeit mit der ebenfalls gelben Turpethwurzel (von *Convolvulus Turpethum*) beobachtet zu haben glaubte. Es wird vorkommenden Falls am besten auf die Weise bereitet, dass man 4 Th. krystallisirtes schwefelsaures Natron in einer Porcellanmensur in 20 Th. siedendheissen destillirten Wassers löst und dazu 8 Th. von der oben bemerkten salpetersauren Quecksilberoxydlösung zufügt. Man lässt erkalten, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn gut aus und lässt trocken werden. — Aus dem Filtrate kann durch Uebersättigung mit Aetznatronlauge das noch darin befindliche Quecksilberoxyd ausgefällt werden.

Salpetersaure Quecksilberoxydlösung giebt mit phosphorsaurem Natron einen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd ($3HgO, cPO^5$), Quecksilberchloridlösung dagegen bleibt ungetrübt. Setzt man daher zu einer Mischung von phosphorsaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxyd, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden, Kochsalzlösung zu, so setzt sich das phosphorsaure Quecksilberoxyd sogleich mit dem Chlornatrium um, es entsteht Quecksilberchlorid und phosphorsaures Natron, und die Mischung wird klar. Liebig hat auf diese Vorgänge ein Verfahren gegründet, um den Gehalt an Quecksilberoxyd in salpetersaurer Lösung auf maassanalytischem Wege mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Es bedarf nämlich ⅓ Aequ. phosphorsaures Quecksilberoxyd (= 108 Quecksilberoxyd) zu seiner Umsetzung genau 1 Aeq. Chlornatrium (= 58,7), und kennt man also die Menge des zugesetzten Chlornatriums, so ergiebt sich daraus der Quecksilberoxydgehalt der geprüften Flüssigkeit ($58{,}7 = 108 \cdot \frac{108}{58{,}7} = 1{,}84$, folglich $x\,NaCl \times 1{,}84 = x\,HgO$).

Knall-queck-silber. Dem S. 674 beschriebenen Brugnatelli'schen Knallsilber entspricht ein Knallquecksilber [Howard'sches Knallquecksilber oder quecksilberknallsaures Quecksilberoxyd [$= HgO(HgN, C^4NO^3)$], welches bei der Fabrikation der Zündhütchen eine grossartige Anwendung gefunden hat, und zu dessen Darstellung neuerdings von Liebig ein neues sehr praktisches Verfahren mitgetheilt worden ist (Anm. d. Ch. u. Pharm., B. 95, S. 284).

c. Quecksilberoxydul.

$Hg^2O = 208.$

(Hydrargyrum oxydulatum, Oxydum hydrargyrosum.)

Queck-silber-oxydul. § 427. Das Quecksilberoxydul entsteht nur auf nassem Wege, so besonders durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf überschüssiges Quecksilber in mässiger Wärme. Das Product ist ein Quecksilberoxydulsalz, woraus säurefreie Alkalien das Quecksilberoxydul abscheiden. Dieses ist aber ein sehr unbeständiger und als Arzneimittel sehr unzuverlässiger Körper, indem es im Laufe der Zeit theilweise sich

zersetzt in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber. Mit Recht findet sich daher das sogenannte *Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum* in den neueren Pharmakopöen nicht mehr vor. Das noch officinelle *Hydrargyrum oxydulatum nigrum* oder *Mercurius solubilis Hahnemanni* ist ein salpetersäurehaltiges Präparat, welches gleichzeitig auch Ammoniak oder Quecksilberamidür enthält. Man bereitet es am zweckmässigsten folgendermaassen:

Hahnemann's Quecksilberoxydul.

Man vermischt in einem passenden Präcipitirglase 1 Th. geistigen ätzenden Salmiakgeist mit 12 Th. höchst rectificirtem Weingeist und setzt zu dieser Mischung unter Umschütteln oder Umrühren mit einem Glasstabe 15 Th. oder soviel oxydfreie salpetersaure Quecksilberoxydullösung (vgl. § 428) zu, bis die Flüssigkeit am Lackmuspapier schwach sauer reagirt. Man lässt absetzen, was sehr schnell von Statten geht, giesst die überstehende Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn nach Abfluss der geistigen Flüssigkeit einige Male mit destillirtem Wasser aus, breitet dann das Filter über vielfaches graues Fliesspapier aus und lässt den Inhalt bei Ausschluss des Lichtes an einem mässig warmen Orte trocken werden. Es wird etwas mehr betragen, als man Quecksilber in Arbeit genommen. Um die abgegossene und abfiltrirte geistige Flüssigkeit zu verwerthen, wird dieselbe zunächst mit etwas Aetzlauge oder auch Kalkmilch neutralisirt und dann destillirt. Das Destillat ist bei der Darstellung von geistigem Salmiakgeiste, ebenso auch bei der Darstellung von Opodeldok vollkommen gut verwendbar. — Wenn, anstatt wie im Vorhergehenden mitgetheilt worden ist, zu verfahren, nach der gewöhnlichen Weise verfahren, d. h. der wässerige Salmiakgeist in die verdünnte Quecksilberoxydullösung eingetragen wird, so ist nicht allein die Ausbeute eine viel geringere, sondern es geschieht auch sehr leicht, ganz besonders, wenn die Quecksilberoxydulflüssigkeit viel freie Salpetersäure enthält, dass das Präparat nicht schwarz, vielmehr grau ausfällt. Diess aber rührt von der Einmengung einer eigenthümlichen weissen ammoniakalischen Quecksilberoxydverbindung ($3\,HgO, NO^5 + NH^3$) her, deren Bildung unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber durch Reaction des entstandenen salpetersauren Ammoniumoxyds auf den quecksilberoxydulhaltigen Niederschlag oder auf das noch in der Flüssigkeit vorhandene Quecksilberoxydulsalz veranlasst wird. Eine verdünnte spirituöse Lösung von salpetersaurem Ammoniumoxyd übt eine solche Reaction nicht aus, daher der Vorzug der geistigen Ammoniakflüssigkeit.

Das in vorhergehender Weise gewonnene Präparat ist ein schweres, sehr zartes, glanzloses, schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen auf Platinblech zunächst weiss, dann dunkelbraun wird und endlich ganz verschwindet; in einem Probircylinder erhitzt, giebt es Feuchtigkeit, rothe, salpetrigsaure Dämpfe, dann metallisches Quecksilber und ein gelbrothes Sublimat von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd aus. Ueber seine rationelle Zusammensetzung walten verschiedene Ansichten ob. Es kann dreifach-basisches salpetersaures Quecksilberoxydul mit Ammoniak verbunden ($= 3\,Hg^2O, NO^5 + NH^3$), oder eine Verbindung von wasserhaltigem zweifach-basischen salpetersauren Quecksilberoxydul mit Quecksilberamidür ($2\,Hg^2O, HO\,NO^5 + Hg^2NH^2$) sein. Für letztere Ansicht spricht allerdings der Umstand, dass es mit Kalilauge gekocht nur sehr schwierig Ammoniak entwickelt, leichter dagegen, wenn es mit Kalihydrat oder Natronkalk erhitzt wird. In beiden Fällen beträgt der Quecksilbergehalt [illegible] 1/3 %.

Das **Hahnemann**'sche Quecksilber ist in Wasser und Weingeist unlöslich. Kalte verdünnte Essigsäure nimmt nur wenig davon auf, beim Erwärmen verschwindet die schwarze Farbe und es löst sich endlich bei grossem Ueberschuss an Säure mit Zurücklassung von metallischem Queck-

Hahnemann's Quecksilberoxydul.

silber auf; die Lösung lässt beim Erkalten viel farblose, nadelförmige Krystalle von ammoniakalischem salpetersauren Quecksilberoxyd und essigsaurem Quecksilberoxydul fallen. Sehr stark verdünnte Salzsäure nimmt wenig Quecksilberoxyd daraus auf; kalte unverdünnte Salzsäure verwandelt es in weisses Quecksilberchlorür, welches durch beigemengtes metallisches Quecksilber etwas grau gefärbt erscheint; kochende Salzsäure in grossem Uebermaass angewandt, löst es vollständig auf, ebenso Salpetersäure. — *Mercurius cinereus Blackii* nannte man ehemals den mittelst kohlensauren Ammoniumoxyds in salpetersaurer Quecksilberoxydullösung erzeugten Niederschlag, welcher nicht schwarz, sondern hellgrau erscheint, auch mit Säuren aufbraust.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Hahnemann'sche Quecksilberoxydul als solches am äusseren Ansehen und an den Erscheinungen, welche es, wie im Vorhergehenden angegeben, beim Erhitzen auf Platinblech und in einem Probircylinder theils für sich allein, theils mit einem Zusatz von Kalihydrat oder Natronkalk darbietet. Die Güte ergiebt sich aus der rein schwarzen Farbe und der vollständigen Verflüchtigbarkeit. Beigemengtes schwarzes Schwefelquecksilber würde sich schon beim Erhitzen auf Platinblech durch die sich entwickelnde schwefelige Säure, noch viel sicherer aber an der Bildung von Schwefelsäure zu erkennen geben, wenn es mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gekocht und die verdünnte Lösung dann mit aufgelöstem Chlorbaryum geprüft wird.

---

d. Quecksilberoxydul und Salpetersäure.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

§ 428. Uebergiesst man in einem Digerirkolben mit flachem Boden eine beliebige Menge Quecksilber mit gleichviel oder etwas weniger officineller Salpetersäure und stellt durch einige Tage bei Seite oder bis die Oberfläche des Quecksilbers sich mit Krystallen bedeckt hat, erwärmt dann im Wasserbade, bis letztere aufgelöst sind, giesst dann die Flüssigkeit noch warm von dem rückständigen Quecksilber in eine Porcellanschaale ab und lässt an einem ruhigen Orte erkalten, so sind nach etwa 24 Stunden mehr oder weniger grosse farblose Krystalle entstanden, welche wasserhaltiges anderthalb-basisches salpetersaures Quecksilberoxydul sind = $3 Hg^2O\, 2 NO^5\, 2 HO$. Hat man die Salpetersäure in etwas grösserem Verhältnisse, etwa wie 1 : 2, angewandt, und übrigens in gleicher Weise verfahren, so sind die Krystalle normales salpetersaures Quecksilberoxydul = $Hg^2O NO^5\, 2 HO$.

Die Krystalle werden in dem einen wie in dem anderen Falle in einem Trichter, dessen Ausflussrohr durch einen grösseren Krystall lose verstopft wird, gesammelt und nach dem Abtropfen der Flüssigkeit mit etwas destillirtem Wasser, dem ein wenig reine Salpetersäure zugesetzt ist, abgespült, um etwa anhängende oxydhaltige Mutterlauge zu entfernen, dann auf einer unglasirten Thonplatte getrocknet.

Das rückständige Quecksilber wird mit destillirtem Wasser sorgfältig abgewaschen, dann abgetrocknet und als reines Quecksilber in das Aufbewahrungsgefäss zurückgegeben. Die sauren Mutterlaugen, welche noch eine nicht unerhebliche Menge salpetersaures Quecksilberoxydul und wohl auch etwas Oxyd enthalten, können nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser durch Ausfällung mit einer filtrirten Kochsalzlösung auf Quecksilberchlorür (vgl. § 434. b.) benutzt werden. Oder man lässt Quecksilber und Mutterlaugen in einer geeigneten Porcellanschaale gemeinschaftlich verdunsten und verarbeitet den Rückstand auf Quecksilberoxyd (vgl. S. 683).

Beide salpetersaure Quecksilberoxydulsalze können leicht an ihrem Verhalten gegen eine Kochsalzlösung erkannt und unterschieden werden. Wird etwas von

dem ersteren Salze mit verdünnter Kochsalzlösung zusammen zerrieben, so entsteht ein graugrünlicher Niederschlag (ein Gemenge von Calomel und Quecksilberoxydul); das letztere oder normale Salz giebt unter gleichen Umständen einen rein weissen Niederschlag (Calomel). Die in beiden Fällen von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefällt werden, zum Beweise der Abwesenheit von Oxyd.

Das normale Salz ist das eigentliche officinelle Präparat. Man bereitet daraus das *Hydrargyrum oxydulatum nitricum solutum* (*Liquor Hydrargyri oxydulati nitrici Ph. Bor. Ed. VI*, *Mercurius nitrosus liquidus frigide paratus*, *Liquor Bellostii*), indem man 7 Gewichtsth. von den Krystallen in einem Porcellanmörser mit Ausguss sehr fein zerreibt unter allmäligem Zusatze eines Gemisches aus 50 Th. warmem destillirten Wasser und 1 Th. officineller Salpetersäure (um die Ausfällung von gelbem zweifach-basischen Salz = $2Hg^2O, NO^5, HO$ zu verhindern). Bei grösseren Mengen verfährt man hierbei am besten auf die Weise, dass man das Salz zunächst mit wenigem von dem sauren Wasser zu einem feinen Schlamme zerreibt, diesen in einen Setzkolben abgiesst und hierauf den Mörser allmälig mit dem übrigen sauren Wasser nachschweift. Man setzt dann unter öfterem Umrühren oder Umschütteln die Digestion in gelinder Wärme fort, bis alles oder fast alles Salz gelöst, lässt erkalten, bestimmt das spec. Gewicht, bringt dasselbe durch Zusatz der benöthigten Wassermenge auf 1,100 bei 15° C. und filtrirt. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit entspricht bei sorgfältiger Bereitung den Verhältnissen: **Salpetersaure Quecksilberoxydullösung.**

$$\overbrace{Hg^2ONO^5 2HO}^{280} + 40 \text{ officin. Salpetersäure} + 2383 \text{ Wasser} = 2703;$$

der Gehalt an wasserhaltigem normalen salpetersauren Quecksilberoxydul in 100 Theilen ist folglich = 10,3 ..., an Quecksilberoxydul = 7,7, an Quecksilber = 7,4.

Die officinelle salpetersaure Quecksilberoxydullösung ist eine klare, farblose, sehr ätzende Flüssigkeit, welche die Haut im Lichte purpurn, dann schwarz färbt, in verdünnter Salzsäure einen käsigweissen, in Kalkwasser einen schwarzgrauen Niederschlag veranlasst und blankes Kupferblech verquickt. Das Präparat muss vollkommen frei von Quecksilberoxyd sein. Um diess zu ermitteln, verdünnt man eine kleine Portion mit destillirtem Wasser, fügt von einer verdünnten Kochsalzlösung etwas im Uebermaass hinzu, schüttelt, filtrirt durch ein vorher genässtes doppeltes Filter und versetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Trübung noch Fällung eintreten. (In Betreff genauer quantitativer Prüfung vgl. Die Prüfung chemischer Arzneimittel etc. 1866. S. 133).

---

§ 429. Essigsaures Quecksilberoxydul = $Hg^2O\overline{A}c$ = 259. Wird in einem passenden Gefässe aus Glas oder Porcellan zu 20 Th. von der vorerwähnten officinellen salpetersauren Quecksilberoxydullösung eine Auflösung von anderthalb Theilen chlornatriumfreiem krystallisirten essigsauren Natron in der doppelten Menge destillirten Wassers zugemischt, so findet zwischen beiden Salzen ein Wechseltausch der Bestandtheile statt; es entstehen salpetersaures Natron und essigsaures Quecksilberoxydul, welches als in kaltem Wasser wenig löslich in Gestalt von atlasglänzenden krystallinischen Schüppchen niederfällt, nämlich: **Essigsaures Quecksilberoxydul.**

$$\overbrace{Hg^2ONO^5 2HO + Aq.}^{2703} + \overbrace{NaO\overline{A}c 6HO + Aq.}^{136,2} = Hg^2O\overline{A}c + NaONO^5 + Aq.$$

Der im Vorhergehenden vorgeschriebene Ueberschuss an essigsaurem Natron hat zum Zwecke, die überschüssige Salpetersäure zu binden, welche das Aufgelöstbleiben einer grösseren Menge des essigsauren Quecksilbersalzes bedingen würde als die an deren Stelle tretende freie Essigsäure.

Nach einiger Zeit wird der krystallinische Niederschlag auf einem Seihetuche von gebleichter Leinwand gesammelt, nach Abfluss aller Flüssigkeit, was man durch zuweiliges Rütteln beschleunigen kann, einige Male durch Aufgiessen von kaltem destillirten Wasser ausgesüsst, dann mittelst eines Porcellanlöffels oder Spatels auf eine unglasirte Thonplatte gebracht und darauf in mässiger Wärme

bei Ausschluss des Lichts getrocknet. Die Ausbeute wird sehr nahe $1^1/_2$ Gewichtstheile betragen.

Das essigsaure Quecksilberoxydul stellt kleine, weisse, atlasglänzende, schuppige Krystalle dar, ist geruchlos, schmeckt widrig metallisch, enthält in 100 Th. 80,30 Quecksilberoxydul und 19,70 Essigsäure. Dem Zutritte des Lichtes ausgesetzt, wird es grau. Von kaltem Wasser bedarf es mehr denn das 300fache zur Lösung; in der Siedehitze ist es viel löslicher, doch erleidet es beim längeren Sieden eine Zersetzung und die Flüssigkeit wird oxydhaltig (das Oxydsalz ist in Wasser sehr löslich). Von Aether und Weingeist wird es gar nicht aufgenommen. Von verdünnter Salpetersäure wird es leicht gelöst; die Lösung ruft auf blankes Kupfer eine Verquickung hervor.

Erkennung und Prüfung des essigsauren Quecksilberoxyduls.

Man erkennt das essigsaure Quecksilberoxydul als solches leicht am äusseren Ansehen, dem Verhalten bei allmäligem Erhitzen einer kleinen Probe in einem Reagircylinder über der Weingeistlampe — es entwickelt anfangs Essigsäuredämpfe, dann Dämpfe von höchst widerlichem Geruche, und liefert ein Sublimat von feinen Quecksilberkügelchen; ferner auf nassem Wege an dem Verhalten gegen Kochsalzlösung. Werden nämlich etwa 15—18 Gran (1 Grmm.) davon mit $^1/_3$ dem Gewichte nach reinem Chlornatrium und Wasser abgerieben, so entsteht ein dickes käsiges Coagulum, welches mit Wasser verdünnt und filtrirt ein Filtrat liefert, das durch Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung sich roth färbt durch Bildung von essigsaurem Eisenoxyd. Wird etwas von demselben Filtrate mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so darf dadurch weder Färbung noch Fällung entstehen (Abwesenheit von Oxyd).

Phosphorsaures und weinsaures Quecksilberoxydul.

§ 430. In ähnlicher Weise wie das essigsaure Quecksilberoxydul, d. h. durch Wechselzersetzung, wird das phosphorsaure Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum* = $3Hg^2O.cPO^5$) und das weinsaure Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum oxydulatum tartaricum* = $2Hg^2O, \overline{T}$) bereitet. Man wendet zur Darstellung des ersteren auf 12 Th. officineller salpetersaurer Quecksilberoxydulflüssigkeit 1 Th. in Wasser gelöstes officinelles phosphorsaures Natron, zur Darstellung des zweiten auf 25 Th. salpetersaurer Quecksilberoxydulflüssigkeit 1 Th. durch kohlensaures Natron neutralisirte Weinsäure an. Beide Präparate sind in Wasser ganz unlöslich und müssen, wenn vollkommen frei von Oxydsalzen, welche im Wasser ebenfalls nicht löslich sind, mit stark verdünnter Salzsäure digerirt, eine nach dem Abfiltriren quecksilberfreie Flüssigkeit liefern.

Santoninsaures Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum oxydulatum santonicum*), = $Hg^2O, C^{30}H^{18}O^6$ = 454, wird erhalten, indem man zu einer verdünnten Lösung von 1 Th. santoninsaurem Natron in Wasser allmälig 5 Th. oder so lange officinelle salpetersaure Quecksilberoxydullösung zufügt, als noch dadurch eine weisse Fällung verursacht wird. Man lässt den voluminösen Niederschlag absetzen, filtrirt, süsst mit Wasser aus und lässt dann in gelinder Wärme bei Ausschluss des Lichtes trocken werden.

Es ist ein weisses geruchloses Pulver, in Wasser und Weingeist unlöslich. Auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, schmilzt es zunächst, verkohlt dann und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. Mit Kalkwasser oder verdünnter Kalilauge übergossen, wird es schwarz. Mit Wasser und dem vierten Theile seines Gewichtes Chlornatrium abgerieben, dann filtrirt, liefert es ein Filtrat, wovon etwas auf Platinblech eingetrocknet und dann behutsam weiter erhitzt, sich roth färbt; welches ferner durch einen Zusatz von verdünnter Salzsäure eine weisse Trübung erleidet, die durch Aether und ebenso durch Chloroform verschwindet.

2. Quecksilber und Chlor.

Quecksilber geht mit Chlor zwei den beiden Oxyden entsprechende Verbindungen ein, nämlich Quecksilberchlorid (*Chloretum hydrargyri-*

rum = HgCl) und Quecksilberchlorür (*Chloretum hydrargyrosum* = Hg^2Cl), welche beide zu den officinellen Quecksilbermitteln gehören.

a. Quecksilberchlorid.

HgCl = 135,5.

(*Chloretum hydrargyricum, Hydrargyrum chloratum s. bichloratum corrosivum, Mercurius corrosivus, Sublimatum corrosivum.*)

§ 431. Das Quecksilberchlorid wurde ehemals ausschliesslich auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnen, daher auch die üblichen Namen: Aetzsublimat, ätzendes Quecksilbersublimat, auch Sublimat schlechthin. Zu diesem Behufe wird zunächst schwefelsaures Quecksilberoxyd bereitet, durch Erhitzen von metallischem Quecksilber mit etwas mehr als 2 Aequ. concentrirter Schwefelsäure auf 1 Aequ. Quecksilber (auf 5 Gewichtsth. Quecksilber 6 Gewichtsth. concentrirter Schwefelsäure), bis eine herausgenommene kleine Probe von der trockenen Masse in verdünnter Salzsäure ohne Trübung sich löst, zum Beweise dass alles anfangs entstandene schwefelsaure Quecksilberoxydul in Oxyd übergegangen ist. Der Vorgang bei diesem Processe lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: Quecksilberchlorid.

$$Hg + 2HOSO^3 = HgOSO^3 + SO^2 + 2HO.$$

Ein Ueberschuss von Schwefelsäure ist nothwendig, weil während der Erhitzung bis nahe zum Siedepunkt der Schwefelsäure ein Theil der letzteren unverändert entweicht. Den dadurch bedingten Unsicherheiten, und ebenso den durch das Auftreten von schwefeliger Säure bedingten Unannehmlichkeiten kann man leicht entgehen, indem man auf 1 Aeq. Quecksilber nur 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat (1 Gewichtsth. englische Schwefelsäure, welche man nachträglich mit gleichviel Wasser verdünnt, auf 2 Gewichtsth. Quecksilber), dagegen aber gleichzeitig reichlich $^1/_3$ Aeq. Salpetersäure (also auf 2 Gewichtsth. Quecksilber $1^1/_2$—2 Gewichtsth. officinelle Salpetersäure von 25 % Säuregehalt) anwendet (also in runden Zahlen: 10 Quecksilber, 5 conc. Schwefelsäure, 5 Wasser und 8 officinelle reine Salpetersäure). Die Oxydation des Metalles geht unter solchen Verhältnissen auf Kosten der Salpetersäure vor sich bei einer Temperatur, wo noch keine Schwefelsäure verdunsten kann. Nämlich: Bereitung des Quecksilberchlorids auf trockenem Wege,

$$\underbrace{Hg}_{100} + \underbrace{(HOSO^3 + Aq.)}_{49 + 49} + \underbrace{^1/_3(NO^5 + Aq.)}_{72} = {}^1/_3 NO^2 + HgOSO^3 + Aq.$$

Das durch Verdunsten bis zur Trockne gewonnene wasserleere schwefelsaure Quecksilberoxyd wird mit dem halben Gewichte vollkommen trockenen Chlornatriums innig gemengt und das Gemenge in passenden Glasgefässen bei nicht allzuhoher Temperatur der Sublimation unterworfen, wobei durch Wechselzersetzung schwefelsaures Natriumoxyd und Quecksilberchlorid entstehen, nämlich:

$$HgOSO^3 + NaCl = NaOSO^3 + HgCl.$$

Das erstere bleibt mit dem angewandten Ueberschuss an Kochsalz am Boden des Erhitzungsgefässes, während das letztere sich verflüchtigt und in dem kälteren Theile des Apparats sich condensirt. Der Ueberschuss an Kochsalz hat zum Zwecke, durch Vermehrung der Berührungspunkte die Wechselzersetzung zu erleichtern und vollständig zu machen.

Für pharmaceutische Laboratorien ist übrigens diese Bereitungsweise des Quecksilberchlorids auf trockenem Wege nicht wohl geeignet. Man stellt es hier am zweckmässigsten auf nassem Wege durch Krystallisation dar und erhält es hierdurch sogleich in einer für die Dispensation höchst bequemen Form. Zu diesem Zwecke wägt man in einer Porcellanmensur von passender Grösse oder auch in einem Setzkolben $13^1/_2$ Gewichtsth. reine Chlorwasserstoffsäure von 25 % Säuregehalt (spec. Gewicht = 1,124 bei + 15° C.) ab, fügt dazu doppelt soviel reines Wasser, stellt das Gefäss in das Sandbad, erwärmt den Inhalt bis nahe zum Sieden und trägt dann 10 Theile mit Wasser zu einem dünnen Breie zerriebenes auf nassem Wege.

Quecksilberoxyd ein. Das Oxyd wird sehr schnell aufgenommen (HgO + HCl + Aq. = HgCl + HO + Aq.). Man filtrirt die heisse Flüssigkeit mit Anwendung eines ebenfalls erwärmten porcellanenen Filtrirtrichters in eine erwärmte passende Schaale ab und stellt dann zum Erkalten bei Seite. Nach 24 Stunden giesst man die Flüssigkeit von den entstandenen Krystallen ab und in die Mensur oder den Setzkolben zurück, fügt dazu von Neuem 10 Th. Salzsäure zu, erwärmt, trägt in ähnlicher Weise 7 Th. Quecksilberoxyd ein, verfährt dann wie im Vorhergehenden und fährt so fort, bis die zur Verarbeitung bestimmte Menge Quecksilberoxyds consumirt ist. Die Krystalle werden nach jedesmaliger Krystallisation in einem Verdrängungstrichter, dessen Ausflussöffnung mittelst eines hineingelegten Glasstöpsels oder etwas Schiessbaumwolle lose verstopft worden, gesammelt, zuletzt mit einer geringen Menge kalten destillirten Wassers übergossen und nach dem Abflusse aller Flüssigkeit auf weisses Fliesspapier, welches man auf Thonplatten (Dachziegel) ausgebreitet, ausgeschüttet und getrocknet. — Die Mutterlauge wird entweder durch Abdampfen concentrirt und dann von Neuem krystallisiren gelassen, oder was vorzuziehen ist, man verarbeitet sie unmittelbar zu weissem Präcipitat durch Fällung mit Salmiakgeist (vgl. § 433 a).

Nomenclatur des Quecksilberchlorids.

§ 432. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilberchlorid ist wasserleer, enthält in 100 Th. 73,8 Quecksilber und 26,2 Chlor, wurde daher mit Unrecht ehemals s a l z s a u r e s Q u e c k s i l b e r o x y d *(Hydrargyrum oxydatum muriaticum)* genannt. Die Bezeichnung *bichloratum* der preuss. und anderer Pharmakopöen bezieht sich darauf, dass in 1 Aeq. desselben zwar 1 Aeq., aber 1 Doppelvolum Chlor enthalten ist, was zuweilen auch durch ¢l oder Cl^2 ausgedrückt wird. Der viel allgemeineren üblichen Bezeichnung HgCl, wo unter Cl 1 Aeq. Chlor = 35,5 verstanden wird, entsprechend, müsste es *Hydrargyrum monochloratum*, d. h. Einfach-Chlorquecksilber, das Quecksilberchlorür dagegen *Hydrargyrum hemichloratum*, d. h. Halbchlorquecksilber, genannt werden. Das Beiwort *corrosivum* bezieht sich auf seine ätzende, das lebende organische Gewebe tödtende Wirkung, wenn es in concentrirter Form dem lebenden Organismus beigebracht wird, im Gegensatze zu dem solche Wirkung nicht hervorbringenden Quecksilberchlorür (Calomel), und sollte, um jede mögliche Verwechselung zu hindern, bei arzneilichen Präscriptionen nie fortgelassen werden.

Dessen Eigenschaften.

Das durch Sublimation gewonnene Quecksilberchlorid kommt mehrentheils in Bruchstücken von schüsselförmigen, undurchsichtigen, weissen Massen vor, welche, mit einem harten Körper geritzt, einen mattweissen Strich zeigen, und gebrochen einen grobkörnigen Bruch darbieten. Das auf nassem Wege durch Krystallisation dargestellte Präparat bildet kleine, farblose, platte, vierseitige, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen (2 u. 2gliederig). Erhitzt, schmilzt es bei 265° C., kocht bei 295° und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen. Es bedarf bei 0° 16 Th., bei 20° 12 Th., bei 80° 4 Th., bei 100° 2 Th. Wasser zur Lösung. Noch viel reichlicher ist es in Weingeist und Aether löslich, indem es von kaltem Weingeist nur $2\frac{1}{3}$, von siedendem $1\frac{1}{6}$ Th., von Aether nur 3 Th. zur Lösung bedarf. Wird die wässerige Lösung mit Aether geschüttelt, so geht das Quecksilberchlorid zum grossen Theil in den Aether über. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier und giebt beim Verdunsten in der Wärme quecksilberchloridhaltige Dämpfe aus, daher dabei Vorsicht anzuwenden. Chloralkalimetalle, z. B. Kochsalz, heben die saure Reaction auf, indem neutrale Chlorsalze entstehen (vgl. unten); es wird daher auch bei Gegenwart solcher Chloralkalimetalle vom kalten Wasser in grösserer Menge gelöst, als von blossem Wasser. Wird die wässerige Lösung des

Quecksilberchlorids dem Licht ausgesetzt, so erleidet ersteres allmälig eine Zersetzung, es wird Sauerstoffgas entbunden, Chlorwasserstoff erzeugt und Quecksilberchlorür fällt nieder. Durch gleichzeitige Anwesenheit organischer Substanzen wird diese Zersetzung beschleunigt, besonders bei vorhandener alkalischer Reaction, während dagegen die Anwesenheit von freier Salzsäure und von Chloralkalimetallen die Zersetzung entweder vollständig verhindert oder doch sehr verlangsamt. — Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird Quecksilberchlorid nicht zersetzt, von letzterer Säure aber in der Wärme in reichlicher Menge gelöst, und krystallisirt dann beim Erkalten der Lösung in schönen Krystallen aus. Auch beim Erhitzen mit Phosphorsäure bis zur Verflüchtigung erleidet es keine Zersetzung. Wässerige Chlorwasserstoffsäure und ebenso wässerige Cyanwasserstoffsäure lösen es in viel grösserer Menge als reines Wasser; beim Verdunsten der Lösung bleibt aber in beiden Fällen reines Quecksilberchlorid zurück. — Eiweiss ruft in Quecksilberchloridlösung einen reichlichen käsigen Niederschlag hervor, daher auch die Anwendung des ersteren bei Vergiftungen durch dieses starke Metallgift; hydratisches Schwefeleisen, mit Magnesia gemengt, ist aber, wenn es eben so schnell zur Hand sein kann, jedenfalls noch wirksamer, indem dadurch das Quecksilberchlorid sogleich in unschädliches Schwefelquecksilber übergeführt wird.

Verhalten des Quecksilberchlorids gegen Reagentien.

Gegen viele Reagentien verhält sich Quecksilberchloridlösung einer Quecksilberoxydlösung ähnlich, so gegen kaustische und einfach-kohlensaure Alkalien, gegen Schwefelwasserstoff, Iodkalium, Zinnchlorür und metallisches Kupfer; gegen andere aber verschieden, so gegen phosphorsaure, kleesaure, schwefelsaure und zweifach-kohlensaure Alkalien, welche die verdünnte Quecksilberchloridlösung ungetrübt lassen. Auch kohlensaurer Baryt, welcher aus Quecksilberoxydlösung das Quecksilber vollständig fällt, verhält sich indifferent. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ist ebenfalls ohne Wirkung, schwefelige Säure dagegen und phosphorige Säure fällen aus der Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür aus, besonders in der Wärme. Der Niederschlag erscheint krystallinisch. Aehnlich verhält sich Ameisensäure, doch ist hier bei Gegenwart von viel Chlorwasserstoffsäure und von Chloralkalimetallen die Reduction mehr oder weniger unvollständig und fällt wohl auch ganz aus. — Metallisches Zink verhält sich gegen Quecksilberchloridlösung ähnlich wie gegen salpetersaure Quecksilberoxydlösung; ist aber gleichzeitig eine freie Säure (Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure) vorhanden, so sind die Erscheinungen anderer Art. Es findet keine Gasentwickelung statt, das Zink amalgamirt sich und wird silberähnlich glänzend. Wenn die freie Säure Schwefelsäure oder Salpetersäure ist, so wird gleichzeitig Quecksilberchlorür abgeschieden, auf welches das Zink ohne Wirkung ist.

Quecksilberchloridsalze.

Das Quecksilberchlorid geht mit anderen Chlorverbindungen mannigfache krystallisirbare Verbindungen ein, so liefert es mit Chlorwasserstoff die Verbindung HgCl 2HCl. Mit den Chloralkalimetallen vereinigt es sich zu Chlorsalzen, worin das Chloralkalimetall gleichsam die Base, das Quecksilberchlorid die Säure darstellt. Das sogenannte Alembrothsalz (*Sal Sapientiae*) ist eine derartige Verbindung = AmCl, HgCl + HO, also aus je 1 Aeq. Chlorammonium, Quecksilberchlorid und Wasser bestehend. Es vereinigt sich auch mit Quecksilberoxyd, und zwar in mehreren Verhältnissen, damit die verschiedenen sogenannten Quecksilberoxychloride oder sauerstoffbasischen Chloride erzeugend.

Basisches Quecksilberchlorid.

Es gehören z. B. dahin die Niederschläge, welche beim Zusammenbringen von Auflösungen von säurefreien fixen Alkalien (z. B. Kalkwasser) in unzureichender Menge oder von einfach-kohlensauren Alkalien in der Kälte mit Quecksilberchloridlösung entstehen und im äusseren Ansehen, in gewissen Fällen auch in der Zusammensetzung verschieden sind, je nachdem das alkalische Salz in grösserem oder geringerem Ver-

[illegible] wird. Daher auch die [illegible]
[illegible] und tetraoxychlorid, oder [illegible]
[illegible] Quecksilberchlorid. Enthält die Quecksilber[illegible]
[illegible] so erzeugt kohlensaures Kali, wenn [illegible]
[illegible] Niederschlag. Verdünnte Lösungen von [illegible]
[illegible] keinen Niederschlag [illegible] ebenfalls verdünnten [illegible]
oder Natron erzeugen in einer [illegible] weissliche Trübung, [illegible]
gleich nur eine unbedeutende [illegible] Niederschlag von Quecksilber[illegible]
nicht ein braunrother Niederschlag entsteht, wenn Schwefelwasserstoff[illegible]
Niederschlag, welcher entsteht, [illegible] Quecksilberchloridlösung zugemischt wird. [illegible]
Menge zu einer Quecksilberchlorid [illegible]
Quecksilberchlorid = $HgCl \cdot 2HgS$.

Man erkennt das Quecksilberchlorid als solches auf [illegible] Wege: [illegible]
[illegible] Verhalten beim Erhitzen in einem engen Probircylinder [illegible]
theils mit Natronkalk oder Eisenfeile — für sich allein [illegible]
[illegible] mit Natronkalk oder Eisenfeile [illegible] zu [illegible] und
[illegible] auf nassem Wege: an dem Verhalten [illegible] — mit der
[illegible] Verhalten der wässerigen Lösung gegen Reagentien [illegible]
[illegible] übergossen und erwärmt, wird es [illegible]
[illegible] Lackmuspapier röthet, durch wenig [illegible]
[illegible] Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung [illegible]
[illegible] käsig weiss gefällt wird, welcher [illegible]
[illegible] Salpetersäure nicht verschwindet. Wird [illegible]
[illegible] Kupfer, nachdem dieses vorher mit [illegible] und
[illegible] so entsteht alsbald eine Schwärzung [illegible]
[illegible] scheinbare Versilberung des Kupfers. —
[illegible] erwähnten Erscheinungen [illegible]
[illegible] Quecksilberchlorid zunächst dann [illegible]
[illegible] Wassers beim Erkalten [illegible]
[illegible] lösliche Quecksilber[illegible]
[illegible] wässerigen Lösung zum
[illegible] Lösung des letztern durch

[illegible] hinreichend aus der [illegible]
[illegible] und dem Nichtgetrübtwerden
[illegible] Weingeist und darauf von
[illegible] immer Spuren von Queck-
[illegible] vollkommen wasserklar
[illegible] die Lösung [illegible]

§ 455. Weisses Quecksilber-Präcipitat. *Mercurius praecipitatus albus.* Mit diesem Namen sind im Laufe der Zeit zwei von einander sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der arzneilichen Wirkung [illegible] verschiedene Quecksilberpräparate bezeichnet worden, welche [illegible] durch ihr Verhalten gegen Säuren sich unterscheiden. [illegible] auf nassem Wege bereitetes Quecksilber[illegible] in Säuren [illegible] und gehört demnach zu den milden Quecksilber[illegible], enthält Quecksilberchlorid als [illegible] (vgl. § 454). [illegible] in Säuren löslich, enthält Quecksilberpräpara[illegible] das andere ist in Säuren [illegible] gegenwärtig vorzugsweise die obige [illegible] und gehört [illegible] zu den [illegible] auch [illegible] wesentlich verschiede[illegible] Bestandtheil und [illegible] letztere ist [illegible] wegen der so [illegible] Anwendung von arzneili[illegible]. Für dieses [illegible] doch ist es [illegible] Benennung [illegible] gebraucht [illegible] Wirksamkeit [illegible] jene einfache [illegible] solchem Falle das letz[illegible] der arzneilichen Wirksamkeit [illegible] wo [illegible] äussere An[illegible] chen [illegible] zu [illegible] wenn es [illegible] wird, die grösste Vorsicht zu [illegible] weisse Präparat giebt es aber [illegible] Präparat [illegible] — Von [illegible] wendung [illegible]

ebenfalls wieder zwei Arten, welche jedoch in der Arzneikunde zu gleichen Zwecken ohne Unterschied gebraucht werden. Sie werden in Betreff ihres verschiedenen Verhaltens in der Wärme zunächst durch die Namen nicht schmelzbares und schmelzbares weisses Präcipitat unterschieden.

Nicht-schmelzbares lösliches weisses Präcipitat.

a) Das nicht schmelzbare weisse Präcipitat (*Hydrargyrum amidato-bichloratum Ph. Bor., Hydrargyrum bichloratum ammoniatum Ph. Austr.*) wird bereitet, indem man zu einer erkalteten und filtrirten Auflösung von Quecksilberchlorid in 20—24 Th. destillirten Wassers unter stetem Umrühren so lange Aetzammoniakflüssigkeit zufügt, bis das Ammoniak etwas vorwaltet, d. h. bis ein in die Flüssigkeit getauchter Streifen gerötheten Lackmuspapiers dadurch gebläuet wird. Auf 8 Th. Quecksilberchlorid werden sehr nahe 12 Th. Aetzammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. erforderlich sein. Man lässt den Niederschlag sich setzen, giesst oder zieht die überstehende Flüssigkeit, welche Chlorammonium in Auflösung enthält, mittelst einer heberförmig gebogenen Glasröhre ab, bringt dann den Niederschlag auf ein doppeltes Seihetuch von gebleichter Leinwand, zwischen welchen beiden ein Bogen weisses Fliesspapier gelegt ist, lässt gut abtropfen, giesst dann von Neuem etwas destillirtes Wasser, zu welchem etwas Salmiakgeist zugesetzt worden, auf, lässt wieder abtropfen und wiederholt dieses noch 2—3 Mal. Den auf diese Weise gut ausgesüssten und abgetropften Niederschlag bringt man nun auf unglasirte Thonplatten und stellt diese, gegen Staub wohl geschützt, an einem mässig warmen Orte zum vollständigen Austrocknen hin. — Der ausgetrocknete Niederschlag wird dem Gewichte nach etwas weniger betragen, als man Quecksilberchlorid in Arbeit genommen, und zwar von 8 Th. des letzteren gegen $7\frac{1}{2}$ Th.

Dessen Zusammensetzung

Das Präparat ist blendend weiss, verflüchtigt sich, auf Platinblech erhitzt, vollständig, ohne vorher zu schmelzen, und enthält, wie, nach vollständiger Austrocknung, aus seinem Verhalten in einem Strome darübergeleiteten trocknen Wasserstoffgases hervorgeht, keinen Sauerstoff in seiner Zusammensetzung. Diese letztere entspricht, wie zuerst Kane nachgewiesen und Ullgren bestätigt hat, der empirischen Formel Hg^2ClNH^2, welche für die procentische Zusammensetzung 79,5 Quecksilber, 14,1 Chlor, 5,6 Stickstoff und 0,8 Wasserstoff ergiebt. Darüber aber, wie diese Elemente zunächst näher mit einander verbunden, sind die Ansichten verschieden, doch stimmen sie darin überein, und es steht auch mit der Leichtlöslichkeit des Präparates in Säuren, sogar in Essigsäure, im Einklang, dass das Chlor darin ganz oder zum Theil im Zustande von Quecksilberchlorid und nicht als Quecksilberchlorür enthalten sei. Die preussische Pharmakopöe, welche, wie oben erwähnt, das Präparat *Hydrargyrum amidato-bichloratum* nennt, betrachtet es demgemäss nach dem Vorgange von Kane als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Amidquecksilber (Quecksilberamidid), entsprechend der rationellen Formel $HgCl + HgNH^2$ oder HgCl,HgAd. Der Vorgang bei der obigen Bereitungsweise des Präparates würde demnach folgender Gleichung entsprechen:

kann auf verschiedene Weise ausgedrückt werden.

$$2HgCl + 2NH^3 + Aq. = HgCl, HgNH^2 + NH^4Cl + Aq.$$

Die eine Hälfte des Chlors des angewandten Quecksilberchlorids findet sich also im Präcipitate, die andere Hälfte in der Flüssigkeit als Chlorammonium oder Salmiak.

Andere rationelle Formeln sind:

a) $HgCl, N{H^2 \atop Hg}$, d. h. Quecksilberchlorid mit Ammoniak, in welchem letzteren 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Quecksilber vertreten wird (R. Wagner).

b) $N\frac{H^2}{Hg^2}Cl$, d. h. Chlorammonium, worin im Ammonium 2 Ae
durch 2 Aeq. Quecksilber vertreten sind, also Bimercuram
(Hofmann).

c) $HgCl, NH^4Cl + NHg^3$, d. h. eine Verbindung von Alembrothsa
curamin oder Stickstoffquecksilber (Rammelsberg).

Verhalten des weissen Präcipitats in der Wärme; Beim Erhitzen wird das in Rede stehende weisse Präcipitat
schieht die Erhitzung in einem engen Probircylinder und etwas rasch
ein Gemenge aus Ammoniakgas und Stickgas, und im kältern The
ders lagert sich Quecksilberchlorür ab, welches meistens durch die
Einwirkung des Ammoniaks etwas grau gefärbt ist. Wird die E
allmälig in einer Retorte vorgenommen, so sind, wie zuerst Mits
zeigt, die Erscheinungen anderer Art: es entweicht zuerst nur Amm
gleichzeitig Ammoniak und Zweifach-Quecksilberchlorid-Ammoniak (2
$HgCl, N\frac{H^3}{Hg}Cl$, d. h. Quecksilberchlorid mit Monomercurammoniumcl
den), welches durch seine Schmelzbarkeit leicht vom Quecksilberchl
scheiden ist, und es bleibt in der Retorte ein rother Körper zurück
noch stärkerem Erhitzen in Quecksilberchlorür, metallisches Quecksil
gas zerfällt, und eine Verbindung ist von Quecksilberchlorid mit
oder Stickstoffquecksilber. Diesen Zersetzungsvorgängen entsprech
nicht schmelzbare weisse Präcipitat daher auch aufgefasst werden a
niakhaltige Verbindung von Quecksilberchlorid-Ammoniak mit Quec
Quecksilberstickstoff, also

d) $NH^3(HgCl, NH^3 + 2HgCl, NHg^3)$,

welche Formel ausserdem noch den Vorzug für sich hat, dass deren
Zersetzungsproducte und Componente alle in isolirter Form bekann

Das Einfach-Quecksilberchlorid-Ammoniak $= HgCl, NH^3$ oder Monom
chlorid $= N\frac{H^3}{Hg}Cl$ wird erhalten, wenn man zu einer bis zum Kochen erhitzt
Salmiaklösung und Salmiakgeist so lange von einer Quecksilberchloridlösun
der anfangs entstehende Niederschlag sich noch wieder auflöst. Beim Erkal
die Verbindung in Krystallen aus. — Zweifach-Quecksilberchlorid-Ammonial
oder Quecksilberchlorid-Monomercurammoniumchlorid $= HgCl, N\frac{H^3}{Hg}Cl$ erhä
stillation von Quecksilberoxyd mit Salmiak. Die bei + 310° siedende Verbi
ohne Zersetzung zu erleiden, überdestilliren, wird aber beim Kochen mit
(Mitscherlich). — Die Verbindung $2HgCl, NHg^3$ erhält man am reinsten, w
Präcipitat in einem Metallbade so lange erhitzt, bis sich etwas Quecksilber
hat. Es sieht ganz wie krystallinisches Quecksilberoxyd aus, wird durch Wa
concentrirte Salpetersäure nicht zersetzt, wird aber durch concentrirte Salzsä
hitze zu Quecksilberchlorid und Chlorammonium gelöst. In Betreff des Stick
oder Trimercuramins vgl. S. 685.

gegen Wasser u. s. w. Mit dieser Zusammensetzungsweise des nicht schmelzbaren weis
steht ferner auch dessen Verhalten zu Wasser, Iod-, Chlor-, Schwef
stoffalkalimetallen in gutem Einklange. Kaltes Wasser nämlich lös
Präcipitat nichts auf, wird es aber damit gekocht, so wird es
gleichzeitig Ammoniak entweicht und das Wasser Chlorammonium
wird also hierbei das Quecksilberchlorid-Ammoniak unter Theilnahm
zersetzt und Quecksilberoxyd erzeugt, welches mit Quecksilberchlor
stickstoff verbunden den gelben Körper ($HgO\,2HgCl, NHg^3$) constitui
unter gleichen Verhältnissen giebt Quecksilberiodid, Ammoniak un
Chlorkalium giebt Ammoniak, Kaliumquecksilberchlorid und be
Kochen einen gelben Rückstand. Schwefelbaryum giebt Ammoniak
und Schwefelquecksilber. Kali giebt Ammoniak, Chlorkalium und
gelben Körper.

b) Das schmelzbare weisse Quecksilberpräcipitat, od
ammoniato-muriaticum der älteren Pharmakopöen, wird gewonnen,
einer Auflösung von gleichen Gewichtstheilen Quecksilberchlorid u

nium unter Umrühren so lange aufgelöstes kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali zufügt, als noch eine Fällung stattfindet. Der Niederschlag, auf gleiche Weise wie der vorhergehende gesammelt, erfordert, um das gebildete Chlornatrium und das grosse Uebermaass an Chlorammonium zu entfernen, ein längeres Aussüssen, und ist dadurch mehr oder minder grossen Veränderungen in Betreff seiner Zusammensetzung unterworfen. Dadurch, dass man anstatt des kohlensauren fixen Alkali's kohlensaures Ammoniak als Fällungsmittel anwendet, wird dieser Uebelstand zwar zum Theil beseitigt, jedoch auch auf diese Weise keinesfalls ein constantes Product erzielt, wie aus den Untersuchungen von Krug hervorgeht. Um ein Präparat von gleichbleibender Beschaffenheit zu erlangen, ist demnach das neuere Verfahren dem älteren jedenfalls vorzuziehen, ausserdem ist dasselbe auch ökonomischer und einfacher in der Ausführung. Das schmelzbare weisse Präcipitat ist übrigens ärmer an Quecksilber und reicher an Chlor, als das nicht schmelzbare, auch ist ein Theil des Quecksilbers darin als Oxyd, und zwar höchst wahrscheinlich als halbbasisches Quecksilberchlorid (2HgCl,HgO), enthalten, auch scheint die Schmelzbarkeit durch einen Gehalt an Chlorammonium, welches in der Hitze die Bildung von Alembrothsalz veranlasst, bedingt zu sein. In einem mittelst kohlensauren Ammoniaks erzeugten Präparate habe ich in 100 Th. 69,474 Quecksilber, 24,2999 Chlor, 3,929 Ammoniak und 2,2971 Wasserbestandtheile gefunden, was der empirischen Formel $2HgCl, HgO + NH^4Cl$ entspricht.

Schmelzbares weisses Präcipitat.

Man erkennt das ammoniakalische lösliche weisse Quecksilberpräcipitat im Allgemeinen als solches und in Betreff seiner Reinheit an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech — es verdampft ohne Rückstand, und gegen verdünnte Salzsäure — es wird leicht und vollständig gelöst (wesentlicher Unterschied vom unlöslichen weissen Quecksilberpräcipitat oder Calomel) zu einer Flüssigkeit, welche gegen blankes Kupfer, Schwefelwasserstoff und Iodkalium sich genau wie eine Quecksilberchloridlösung verhält, mit Kali aber einen weissen Niederschlag erzeugt.

Erkennung des löslichen weissen Präcipitats überhaupt.

b. Quecksilberchlorür.

$Hg^2Cl = 235{,}5.$

(*Chloretum hydrargyrosum, Hydrargyrum chloratum mite, Mercurius dulcis, Calomel, Panacea mercurialis, Panchymagogum mercuriale s. minerale, Aquila coelestis s. alba, Filius Majae, Manna Metallorum, Leo mitigatus.*)

§ 434. Das **Quecksilberchlorür**, gewöhnlich **Calomel**, auch **versüsstes Quecksilbersublimat** genannt, kann ebenfalls sowohl auf trockenem (Sublimation), als auch auf nassem Wege (Präcipitation) bereitet werden, doch wird in der Arzneikunde dem ersteren der Vorzug gegeben. Bei gleicher Reinheit herrscht übrigens in chemischer Beziehung zwischen den beiden Präparaten nicht die geringste Verschiedenheit ob, und wenn rücksichtlich der arzneilichen Wirksamkeit eine solche wirklich beobachtet worden ist, so hatte sie gewiss nur in dem verschiedenen Grade der mechanischen Zertheilung ihren Grund, welche bei dem durch Sublimation gewonnenen Präparat nicht so leicht und in so hohem Grade und von so stetiger Gleichmässigkeit erzielt werden kann, als bei dem auf nassem Wege durch Wechselzersetzung dargestellten Producte, daher letzteres in arzneilicher Beziehung eigentlich den Vorzug verdiente.

Quecksilberchlorür.

Diese beiden Bereitungsweisen sind nun folgende:

a) **Auf trockenen Wege**: Vier Theile Quecksilberchlorid werden in einem Porcellanmörser von passender Grösse mit derjenigen Vorsicht, welche die Hand-

Bereitung des Quecksilberchlorürs durch Sublimation.

habung eines so giftigen Körpers erfordert, zu Pulver zerrieben Theile reines Quecksilber zugefügt und das Ganze so lange verrieb Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können. Un gefahrbringende Stauben zu verhüten, und andererseits auch die W zu erleichtern, ist es gut, die Masse von Zeit zu Zeit mit höchs Weingeist anzufeuchten. Sobald der eben bemerkte Zeitpunkt e schüttet man die Mischung in eine möglichst flache Porcellanschaal möglichst gleichmässig aus, bedeckt die Schaale mit einem Porcell sie in ein Sandbad und erhitzt allmälig stärker, bis alle Feuchtigk und die graue Farbe der Mischung durch die ganze Masse hindurc gelbe übergegangen ist, was darauf hinweist, dass das Quecksilbe silberchlorid chemisch aufgenommen und letzteres dadurch in Quec übergegangen ist, nämlich:

$$\underbrace{135{,}5}_{HgCl} + \underbrace{100}_{Hg} = \underbrace{235{,}5}_{Hg^2Cl}.$$

Vergleicht man das durch diese Gleichung ausgedrückte Verhältniss v mit dem obigen von 4 : 3, so ergiebt sich bei letzterem allerdin Ueberschuss an Quecksilber, denn 135,5 : 100 = 4 : 2,952. Dieser g schuss ist ohne allen Nachtheil, denn er wird bei der soeben ang Sublimation vorangehenden Erhitzung verflüchtigt und sichert a zurückbleibendem unveränderten Chlorid. Das in der vorhergehen zeugte Quecksilberchlorür wird nun in eine Retorte von grünem G sender Grösse, deren Hals bis auf 8—10 Zoll von der Biegung worden, gefüllt, die Retorte selbst in einer nicht allzuweiten Ka umgeben, und zwar so, dass der Sand eine etwa 1/2 Zoll hohe Schi Boden der Retorte bildet und oberhalb bis fast an den Hals der Man giebt nun Feuer unter die Kapelle und steigert dieses allmälig weisse Dämpfe aus der Mündung des horizontal gestellten Retorten mit einem Kreidestöpsel lose verschlossen ist, zu entweichen beginn Zeitpunkt eingetreten, so entfernt man behutsam den Sand bis zu Inhalts und fährt mit der Unterhaltung eines starken Feuers fort, der Retorte leer erscheint, was man leicht erkennen kann, wenn entgegengesetzten Seiten den Sand hinweggräumt und mit einem bren beleuchtet. Man nimmt nun alles Feuer hinweg, lässt die Kapelle len, hebt nach einiger Zeit die noch sehr heisse Retorte aus dem aus, setzt sie auf einen Strohkranz und umhüllt den obern Theil Sublimat reicht, mit einem kalten nassen Tuche, wodurch das Glas sich dann leicht vom Sublimat ablösen lässt, oder man stellt sie Tage bei Seite, wo dann die Trennung des Sublimats vom Glase lei vor sich geht, in Folge der ungleichen Zusammenziehung des Subl Glases (Fr. Mohr).

Bei Arbeiten in kleinem Maassstabe (z. B. bei Verwendung von zen Aetzsublimat und 3—4 1/2 Unzen Quecksilber) kann die Sublima Arzneiglase mit ebenem und dünnem Boden, welches von der Mis zum dritten Theile angefüllt und dann mit einem Kreidestöpsel los wird, vorgenommen werden. Man setzt das beschickte Glas in Tiegel von angemessener Grösse auf eine Unterlage von Sand, so dung des Glases aus dem Tiegel hervorragt und der Raum zwisc dungen des Tiegels und dem Glase etwa 1/2 Zoll beträgt. Man um bis etwa oberhalb der Füllung mit Sand und dann bis zum Rand mit gesiebter Holzasche. Der also beschickte Tiegel wird in einen einen Ziegelstein gestellt, durch Umgeben mit feurigen Kohlen all Glühen erhitzt und dabei so lange erhalten, bis bei Einführung eines ten massiven Glasstabes nichts mehr am Boden des Glases wahrg den kann. Man nimmt hierauf das Feuer hinweg und lässt erkalte

Während der Operation hat man besonders darauf zu achten, dass s des Gefässes durch aufsublimirendes Calomel nicht verschliesse, überhau hitzung so geleitet werden, dass bei zuweiligem Emporheben des Kreide nicht in erheblicher Menge aus dem Glase herausströmen.

Bereitung des Calomels auf nassem Wege.

b) **Auf nassem Wege.** Die Bereitung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege durch Fällung einer kalt bereiteten Lösung von Quecksilber mittelst Salpetersäure mit einer Auflösung von Kochsalz findet man bereits in Boerhave's *Elementa Chemiae* (Th. II. p. 421) angegeben, wo das Präparat *Mercurius praecipitatus albus* genannt und von Boerhave zu 5 Gr. *pro dosi* als Abführmittel empfohlen wird, was daher nicht mit dem Präparat verwechselt werden darf (wie z. B. von C. H. E. Bischoff in seinem Handbuche der Arzneimittellehre B. 2, S. 465), welches gegenwärtig fast allgemein diesen Namen führt. Auch Spielmann in seiner *Pharmacopoea universalis* hat das gefällte Quecksilberchlorür unter gleichem Namen mit dem Synonym *Mercurius cosmeticus Suecorum* aufgenommen. — Man verfährt wie folgt:

Ein Theil Chlornatrium (Kochsalz) wird in der vierfachen Menge destillirten Wassers gelöst, die Lösung in ein geräumiges gläsernes, porcellanenes oder glasirtes irdenes Gefäss einfiltrirt und in das Filtrat unter Umrühren oder Umschütteln 40 Th. officinelle salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit von 1,10 spec. Gew. (vgl. S. 689) eingetragen. Durch Wechseltausch entsteht salpetersaures Natron und Quecksilberchlorür, nämlich:

$$NaCl + Hg^2ONO^5 = NaONO^5 + Hg^2Cl.$$

Das erstere bleibt nebst der überschüssigen Salpetersäure und dem überschüssigen Kochsalz gelöst, letzteres fällt im Zustande eines sehr weissen zarten Pulvers nieder. Dadurch, dass man die Quecksilberlösung in die Kochsalzlösung einträgt und diese letztere auch etwas in Ueberschuss anwendet, wird die Fällung von basisch-salpetersaurem Quecksilbersalz verhindert. — Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit bald ab, giesst auf den Bodensatz von Neuem Wasser, lässt abermals absetzen u. s. w., und wiederholt dies noch mehrmals. Man sammelt darauf den Niederschlag, je nach der Menge, entweder in einem doppelten Filter von weissem Fliesspapier oder in einem doppelten Seihetuche aus gebleichter Leinwand mit einem dazwischen gelegten Bogen Fliesspapier, lässt gut abtropfen und süsst durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser so lange aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet. Der Niederschlag wird dann auf unglasirte Thonplatten vertheilt und an einem warmen Orte bei Ausschluss des Lichts vollständig trocken werden gelassen.

Eigenschaften des sublimirten Calomels.

§ 435. Das sublimirte Quecksilberchlorür stellt schwere (spec. Gew. = 7,7), sehr compacte Bruchstücke von schüsselförmigen, glasglänzenden weissen Massen dar, mit einem Stiche ins Gelbliche, besonders nach dem Striche mit einem harten Körper, von ausgezeichnetem faserigen krystallinischen Gefüge, concentrisch faserigem Bruche; verflüchtigt sich, auf Platinblech erhitzt, in weissen Dämpfen, ohne vorher zu schmelzen.

Dessen Verwandlung in Pulver.

Behufs der arzneilichen Verwendung muss es zunächst in das feinste Pulver verwandelt werden. Dies geschieht am zweckmässigsten auf einem Reibsteine von hartem Gesteine (Basalt, Grünstein, feinkörniger Granit) mit einem Laufer aus gleichem Material und destillirtem Wasser. Das Reiben selbst muss so lange fortgesetzt werden, bis das Präparat zwischen den Fingern durch und durch als unfühlbares Pulver sich darstellt. Die Menge von dem Sublimate, welche auf einmal auf den Reibstein zu nehmen ist, richtet sich natürlich nach der Grösse des letztern, darf aber jedenfalls 2 Pfund nicht übersteigen. Bei kleinen Mengen und in Ermangelung eines passenden Reibsteins kann man sich auch eines flachen Mörsers von unglasirtem Porcellan bedienen. Reibsteine oder Reibschaalen aus Marmor oder Serpentin sind aber durchaus untauglich. Das gewonnene feine Pulver wird hierauf in einer Porcellanschaale oder Porcellanmensur mit Ausguss mit mehr Wasser angerührt, auf ein zweifaches Filtrum von weissem Fliesspapier oder ein doppeltes Seihetuch von gebleichter Leinwand mit dazwischen gelegtem Fliesspapier gebracht, und nach Abfluss des Wassers, wenn nöthig, durch Aufgiessen von frischem Wasser auf das Sorgfältigste ausgesüsst. Das Abflusswasser darf durch Schwefelwasserstoffwasser, ebenso durch Höllensteinlösung nicht die mindeste Trübung erleiden. Endlich wird es an einem warmen Orte bei Ausschluss des Lichtes ausgetrocknet.

Um das lästige Präpariren des sublimirten Calomels zu umge
auf verschiedene Weise sich bemüht, es bei der Sublimation so
eines zarten Staubes zu gewinnen, und zu diesem Zwecke die
entweder in einem grossen mit kalter Luft angefüllten Raume cond
der Darstellung der Schwefelblumen, oder in einen grossen Ballo
der entgegengesetzten Seite Wasserdämpfe einströmen, geleitet (*Hy
ratum mite per vaporem praeparatum*), oder endlich in einem eigenthün
ten Apparate durch einen Strom kalter Luft abgekühlt.

Bei Fabrication im Grossen wird wohl auch die vorgängige
Quecksilberchlorid umgangen, indem man unmittelbar auf die D
schwefelsaurem Quecksilberoxyd die von Quecksilberchlorür folg
erstere wird nämlich zunächst mit der erforderlichen Menge Quecks
Kochsalz gemengt und diese Mischung der Sublimation unterwor
schwefelsaures Natron mit dem Uebermaass des Kochsalzes ge
nämlich:

$$HgOSO^3 + Hg + NaCl = NaOSO^3 + Hg^2Cl.$$

Durch eine wiederholte Sublimation erlangt das Quecksilberchlori
eine mildere arzneiliche Wirksamkeit, wie in früheren Zeiten irr
nommen wurde; vielmehr wird es dabei immer in geringer Menge
Chlorid zersetzt.

Eigenschaften des präparirten und präcipitirten Calomels. Das präparirte Calomel ist ein schweres weisses Pulv
Stich in das Gelbliche, die Theilchen zeigen sich unter de
krystallinisch und durchscheinend, das präcipitirte und eb
dem Dampfe staubförmig condensirte ist lockerer und rein
unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches, auch erschein
chen undurchsichtig. Am Lichte wird es grau. Erhitzt,
sich noch unter der Rothglühhitze, ohne vorher zu schmelze
das erstere dabei mehrentheils eine geringe Menge feuerbest
standes zurück, welcher von der Präparirgeräthschaft herr
geruch- und geschmacklos, in Wasser, Weingeist, Aether un
Säuren unlöslich. Anhaltend mit Wasser gekocht, wird es
weis zersetzt, nimmt eine graue Farbe an, und das Wasser
von Quecksilberchlorid gelöst. Dieselbe Zersetzung findet i
licherem Maasse statt, wenn anstatt blossen Wassers Auf
Chloralkalimetallen, ebenso von Salmiak, genommen werde
die Zersetzung durch die prädisponirende Anziehung der
talle zum Quecksilberchlorid begünstigt wird. Durch diese K
in den thierischen Flüssigkeiten nie fehlen, wird auch in
Resorption des Quecksilberchlorürs bei seiner Anwendung al
wesentlich bedingt.

Verhalten gegen Säuren Kochendheisse Salzsäure verwandelt das Quecksilberchlorür i
Abscheidung von Metall; Salpetersäure löst es unter denselben Ve
Entwickelung von Stickoxydgas als Quecksilberchlorid und salpete
silberoxyd auf; conc. Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkun
wird schwefelige Säure entwickelt und eine theilweise Ueberführ
und Oxydsalz bewirkt. Chlor verwandelt es leicht in Chlorid, eb
Iod unter gleichzeitiger Bildung von Iodid und Bromid. Blaus
säurehaltige destillirte Wasser färben das Calomel grau, in Folge
dung von Metall und Bildung einer aber nur in wässeriger Lösu
Verbindung von Quecksilberchlorid und Cyanwasserstoff, denn di
silber abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten nur Qu
(vgl. S. 705). Möglicher Weise könnte aber auch Cyanquecksilber u
wasserstoffsäure entstehen, welche beim Verdunsten sich wieder
chlorid und entweichende Cyanwasserstoffsäure umsetzen.

Aetzende fixe Alkalien zersetzen das Quecksilberchlorür und verwandeln es theilweis in schwarzes Oxydul, die vollständige Umwandelung kann aber nur durch ein grosses Uebermaass an Alkali bewirkt werden, wobei das abgeschiedene Oxydul theilweis wieder in Oxyd und Metall zerfällt. Der sogenannte *Mercurius cinereus Moscati* war ein derartiges, durch Behandlung von Calomel mit Aetzkalilauge gewonnenes Quecksilberoxydul. — Aetzammoniakflüssigkeit verwandelt das Calomel in ein schwarzgraues Pulver, dessen Zusammensetzung nach den Analysen von Kane und Ullgren der empirischen Formel Hg^4ClNH^2 oder einer Verbindung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberamidür (Hg^2Cl, Hg^2NH^2) entspricht. Dieser Körper war ehemals unter dem Namen *Mercurius cinereus Saunderi* officinell. — Kohlensaure Alkalien wirken den kohlensäurefreien ähnlich, nur schwächer. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia, mit Wasser und Calomel in Berührung, sind in der Kälte ohne Wirkung; in der Siedehitze findet eine langsame Zersetzung statt. — Iodkalium in Wasser gelöst, verwandelt es in Quecksilberiodür. Die Zersetzung ist aber, wenn beide Körper zu gleichen Aequivalenten angewandt werden, nur sehr unvollständig, und wird Iodkalium in Uebermaass angewandt, so entsteht unter Ausscheidung von Quecksilber Kalium-Quecksilberiodid. — In einem Gemenge aus Goldschwefel oder Kermes und Calomel (*Pulvis alterans Plumeri*) findet auch bei Abschluss von Feuchtigkeit eine allmälige Wechselzersetzung statt, das Gemenge wird grau, an der Luft feucht durch Bildung von Chlorantimon und Schwefelquecksilber; es wirkt nun heftig brechenerregend. Diese Mischung darf daher nicht auf längere Zeit vorräthig gehalten werden. Schwarzes Schwefelantimon, ebenso reiner Schwefel, sind ohne Wirkung.

und Alkalien.

Mercurius cinereus Moscati.

Mercurius cinereus Saunderi.

Man erkennt das Calomel als solches leicht an seinem im Vorhergehenden beschriebenen Verhalten beim Erhitzen, gegen Ammoniak, verdünnte und concentrirte Salzsäure und Salpetersäure in der Kälte und in der Wärme. Wird etwas davon in einem Reagircylinder mit reiner concentrirter Salpetersäure von 1,36 bis 1,40 spec. Gew. übergossen und unter Umschütteln erwärmt, so geht es, wie schon oben erwähnt, unter Auftreten gelber Dämpfe als Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid in die Flüssigkeit über, welche nun, nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, auf blankes Kupferblech getröpfelt, zunächst eine Schwärzung und darauf eine, nach gelindem Abreiben mit weichem Papier, leicht erkenntliche Verquickung des Kupfers hervorruft. Mit Höllensteinlösung versetzt, erleidet die verdünnte salpetersaure Lösung eine reichliche weisse Trübung. — Die Reinheit ergiebt sich aus dem vollständigen Verdampfen beim Erhitzen auf Platinblech und der gänzlichen Unlöslichkeit beim anhaltenden Schütteln mit Wasser allein und ebenso bei nachherigem Zusatze von etwas reiner offic. Salpetersäure, so dass die abfiltrirten Flüssigkeiten weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Höllensteinlösung irgend eine Trübung erleiden.

Erkennung und Prüfung des Calomels.

3. Quecksilber und Iod.

Quecksilber giebt mit Iod mehrere Verbindungen, welche zunächst durch die Farbe unterschieden sind, nämlich grünes (Hg^2I), gelbes (Hg^3I^2 oder $2Hg^2I, HgI$) und rothes (HgI) Iodquecksilber, aber nur die erstere und letztere sind officinell.

a. Grünes Iodquecksilber oder Quecksilberiodür.

$Hg^2I = 327.$

(Hydrargyrum iodatum viride, Iodetum hydrargyrosum.)

§ 436. Werden Quecksilber und Iod in dem Verhältnisse von 2 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren (200 : 127 oder 8 : 5) unter Zusatz von höchstrectificirtem Weingeist in einem Porcellanmörser verrieben, so ist die Einwirkung nicht selten von plötzlicher heftiger Erhitzung begleitet, welche eine starke Entwickelung von violetten Ioddämpfen zur Folge hat. Man vermeidet diesen gros-

Quecksilberiodür.

Quecksilberiodür.

sen Uebelstand, indem man Quecksilberiodid und Quecksilber z valenten, oder in dem Verhältnisse von 23 Gewichtsth. des er wichtsth. des letzteren, anwendet und beide Materialien in eine aus Porcellan unter Zusatz von Weingeist verreibt, bis Alles in verwandelt ist. Sobald dies nach der einen oder der andern wird die Masse mittelst Weingeistes in ein doppeltes Filter aus pier gespült und darin durch wiederholtes Aufgiessen von Weingeist ausgesüsst. Nachdem aller Weingeist abgeflossen, Filter nebst Inhalt auf einer Thonplatte aus einander und lässt in bei Ausschluss des Lichtes trocken werden. Das trockene Pr zerrieben in einem ebenfalls vor dem Zutritte des Lichtes ge aufbewahrt.

Das Quecksilberiodür entsteht auch durch Doppelzersetzung rem Quecksilberoxydul und Iodkalium (nämlich: Hg^2ONO^5 + Hg^2I). Das erstere Salz wird in der Form von officineller Lös wandt, und zwar auf 80 oder 81 derselben 5 Th. Iodkalium. W denen freien Salpetersäure und der zersetzenden Einwirkung, auf das Quecksilberiodür ausübt, muss aber das Iodkalium in zwar am besten geistiger Lösung (1 Th. Iodkalium auf 10 Th. geist), angewandt und nur sehr allmälig und unter stetem U sorgfältig bereiteten Quecksilberoxydullösung zugesetzt werden, u als der zuletzt eintretende graue Niederschlag (metallisches Umschütteln in das Dunkelgrün übergeht. Noch sicherer ist es, saure Quecksilberoxydullösung zunächst mit einer Auflösung essigsauren Natron ($^1/_{10}$ von der salpetersauren Quecksilberflü wird. Das sogleich entstehende essigsaure Quecksilberoxydul nachträglich hinzukommende Iodkalium schnell in Quecksilberi worauf die an die Stelle der freien Salpetersäure getretene frei einwirkt. Man verfährt mit dem Niederschlage wie im Vorherg das Aussüssen mit dem rectificirten Weingeist so lange fort, bi auf Lackmuspapier nicht mehr sauer reagirt.

Dessen Eigenschaften.

Das Quecksilberiodür ist ein dunkelgrünes Pulver mit Gelbliche, enthält in 100 Th. 61,3 Quecksilber und 38 2 Aeq. des ersteren 1 Aeq. des letzteren, entspricht so silberchlorür oder Calomel, ist aber bei weitem wenig letzteres und zerfällt leicht in Quecksilber und iodreich ber, so bei Einwirkung des Lichtes, der Wärme und in Iodwasserstoff, Iodkalium und mit Iodalkalimetallen überh und Weingeist ist es unlöslich.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Quecksilberiodür als solches am äusser a) auf trockenem Wege an dem Verhalten beim Erhitzen eine einem Reagircylinder über der Weingeistlampe — es schmilzt ständig; das Sublimat erscheint theils gelb, theils roth mit unt silberkügelchen, und b) auf nassem Wege, dass 10—15 Gran Reagircylinder mit etwas destillirtem Wasser, darauf mit einige felammoniumflüssigkeit versetzt, tüchtig umgeschüttelt und fi liefern, welches, mit Salzsäure angesäuert, dann mit einigen Tro lösung vermischt und endlich mit etwas Chloroform geschütte abgiebt, was besonders nach nachträglichem Zusatze von Wass deutlich erkannt werden kann. Die Abwesenheit von Queck sich, wenn man etwas davon eine Zeitlang mit Weingeist schüt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt — es dar Trübung eintreten.

b. Rothes Iodquecksilber oder Quecksilberiodid.

HgI = 227.

(Hydrargyrum iodatum rubrum, Iodetum hydrargyricum.)

§ 437. Man löst in einem Setzkolben 4 Th. Quecksilberchlorid in der 20fachen Menge heissen destillirten Wassers auf, lässt erkalten, fügt ein wenig Salzsäure und darauf unter Umschütteln eine Auflösung von 5 Th. Iodkalium in der 4fachen Wassermenge hinzu. Durch Wechseltausch der Bestandtheile entsteht Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und Quecksilberiodid, welches sich als ein schweres Pulver abscheidet, dessen anfängliche gelbe Farbe sehr bald in eine schöne carmoisinrothe übergeht, nämlich: Rothes Iodquecksilber.

HgCl in Wasser + KI in Wasser = HgI + KCl in Wasser.

Der Niederschlag wird in einem Filtrum gesammelt und darin wiederholt mit reinem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende auf Lackmuspapier nicht mehr sauer reagirt. Man breitet dann das Filter auf einer Thonplatte auseinander und lässt an einem warmen Orte trocken werden.

Das Quecksilberiodid ist ein hochrothes schweres Pulver, in 100 Th. 44,1 Quecksilber und 55,9 Iod enthaltend, am zerstreueten Tageslicht unveränderlich, in der Hitze gelb werdend, dann schmelzend und verdampfend. Die Dämpfe verdichten sich im kälteren Theile des Apparats zu schön citrongelben, glänzenden, abgeplatteten Krystallnadeln, welche, bis zu einem gewissen Punkt erkaltet, plötzlich roth werden in Folge einer ruckweis vor sich gehenden Aenderung der Krystallform (vgl. S. 32). Es ist in Wasser fast unlöslich, löslich in 130 Th. kaltem und 15 Th. heissem höchstrectificirten Weingeiste, auch etwas in Aether und Oelen; es ist auch löslich in Auflösungen von Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxyd, Chlor- und Cyanalkalimetallen und ganz besonders von Iodalkalimetallen, mannigfaltige salzartige Doppelverbindungen damit eingehend.

Eine concentrirte Auflösung von Iodkalium nimmt in der Siedehitze auf 1 Aeq. des letztern 3 Aeq. Quecksilberiodid auf und lässt beim Abkühlen $^1/_3$ davon in prächtig rothen Krystallen (Quadratoktaëder) fallen; aus der Flüssigkeit krystallisirt dann beim Verdunsten die Verbindung KI 2HgI 3HO in langen gelben Prismen heraus, welche in Weingeist und Aether löslich sind, durch viel Wasser aber unter Abscheidung der Hälfte des Quecksilberiodids zersetzt werden. Die Flüssigkeit enthält nun die Verbindung KI,HgI und ist ein treffliches Reagens zur Erkennung, Ausfällung und quantitativen Bestimmung von Alkaloiden, deren Lösungen auch bei sehr grosser Verdünnung dadurch gefällt werden. Der Niederschlag ist eine Verbindung von Quecksilberiodid mit dem iodwasserstoffsauren Alkaloide (vgl. S. 358). — Kalilösung nimmt Quecksilberiodid ebenfalls auf unter Bildung von Kaliumquecksilberiodid und Ausscheidung von Quecksilberoxyd oder sauerstoffbasischem Quecksilberiodid (Quecksilberoxyiodid, 3HgO,HgI). — Mit Cyankalium vereinigt sich Quecksilberiodid zu einer aus der heissen wässerigen Lösung während des Erkaltens in farblosen glänzenden Nadeln herauskrystallisirenden Verbindung (sogenanntes Geoghegan'sches Salz) = KCy,HgI, welche am einfachsten durch Auflösen gleicher Aequivalente von Iodkalium und Cyanquecksilber in heissem Wasser und Erkaltenlassen gewonnen wird. Es ist ein treffliches Reagens zum Auffinden von fremden Säuren in wässeriger Blausäure, indem bei deren Gegenwart aus der wässerigen Lösung des Salzes sofort rothes Iodquecksilber abgeschieden wird in Folge stattfindender Zersetzung des ersten Gliedes der Verbindung. — Das Quecksilberiodid ist endlich noch in grosser Menge löslich in einer wässerigen Lösung von unterschwefeligsaurem Natron, und diese Lösung ist besonders dadurch charakterisirt, dass sie, sofern kein Uebermaass von unterschwefeligsaurem Natron vorhanden ist, beim Erhitzen rothes Schwefelquecksilber abscheidet. — Alle diese Lösungen von Iodquecksilber wer- Kalium-Quecksilberiodid.

den übrigens sowohl durch Schwefelwasserstoff in Uebermaass, a
Schwefelammonium schwarz gefällt. Nur wenn gleichzeitig viel frei
handen ist, kann der Niederschlag wohl ausbleiben, entsteht abe
nachträglichem Zusatze einer Säure.

Erkennung und Prüfung des Quecksilberiodids.

Das Quecksilberiodid ist als solches leicht erkenntlich am äus
und dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem en
linder — es schmilzt und sublimirt vollständig. Das Sublimat ist
und theils citrongelb, theils roth. Wird etwas von dem Präparat mi
geschüttelt, dann filtrirt, so ist es leicht, in dem Filtrate mittelst Chl
Iod, und mittelst blanken Kupfers Quecksilber nachzuweisen. — Die
aus der vollständigen Löslichkeit in 20 Th. heissen Weingeistes hinrei

4. Quecksilber und Cyan.

Cyanquecksilber.

§ 438. Quecksilber geht mit Cyan nur eine Verbindung
in ihrer Zusammensetzung dem Quecksilberoxyd entspricht, so
Quecksilbercyanid *(Cyanetum hydrargyricum)* = HgCy = 127
allen Fällen entsteht, wo Cyanwasserstoff mit irgend eine
quecksilberverbindung zusammengebracht wird, und zwar unt
dung von metallischem Quecksilber, wenn die Sauerstoffqueck
dung Quecksilberoxydul enthält. Eine dem letztern entsprec
verbindung des Quecksilbers existirt nicht, man kann daher
der Deutlichkeit den Ausdruck **Cyanquecksilber** (*Hydrargyr*
gebrauchen. — Man stellt das Cyanquecksilber am zweckmä
gendermaassen dar:

Dessen Bereitung.

Man übergiesst in einem Setzkolben oder cylindrischen Glase v
Grösse 2 Th. fein zerriebenes Quecksilberoxyd mit 25 Th. destill
vertheilt ersteres durch anhaltendes Schütteln möglichst sorgfältig i
und leitet nun das aus 4 Th. krystallisirtem Blutlaugensalz durch
einer Mischung aus 2—2½ Th. engl. Schwefelsäure und 4 Th. W
Cyanwasserstoffgas hinein. Diese Erhitzung wird am besten in
Setzkolben mit Gasabführungsrohr (vgl. S. 548 Fig. 130) über der W
mit doppeltem Luftzuge und untergelegtem Drahtnetz ausgeführt.
durch öfteres behutsames Umschütteln die Aufnahme des Quecksil
giebt gleichzeitig wohl Acht, dass nicht in Folge irgend welcher
oder Verlangsamung der Gasentwickelung und ebenso gegen das E
sigkeit in das Siedegefäss zurücksteige. Sobald daher bei fortdaue
eine Gasentwickelung nicht mehr stattfindet und nur Wasserdämp
entfernt man, ohne zunächst die Flamme auszulöschen, den Gasent
parat durch Ausziehen, löscht dann die Flamme aus und trägt de
Freie, um nicht durch die noch entweichenden blausäurehaltigen Dä
zu werden. Die cyanquecksilberhaltige Flüssigkeit, welche ausserde
freie Blausäure enthält, wird behutsam in eine Porcellanschaale abf
Salzhaut verdunstet und sodann durch langsames Erkalten krystallis
Die Krystalle werden in einem Glastrichter, dessen Abflussrohr los
Baumwolle verstopft ist, gesammelt und mit der Mutterlauge von
Vorhergehenden verfahren. Die gesammten Krystalle werden endli
ses Fliesspapier ausgebreitet auf einer Thonplatte (Dachziegel) tr
gelassen.

Bei diesem Processe verbindet sich der Sauerstoff des Oxyds
serstoff des Cyanwasserstoffs zu Wasser, und das Cyan tritt an das
Cyanquecksilber erzeugend, wie man sich leicht überzeugen kann,
Stickgas verdünntes Cyanwasserstoffgas über Quecksilberoxyd ström
rothe Farbe des letztern geht in eine weisse über, und gleichzeiti
Wasser an den Wandungen der Röhre nieder. Die Verdünnung mi
zum Zwecke, die Heftigkeit der Einwirkung zu mildern. Es ist son

Benennung blausaures Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum hydrocyanicum s. borussicum*) unrichtig. — Ein kleines Uebermaass an Cyanwasserstoff ist nothwendig, um sicher zu sein, dass kein sauerstoffbasisches Cyanquecksilber (HgO, HgCy) entstanden.

Das Cyanquecksilber besteht in 100 Th. aus 79,4 Quecksilber und 20,6 Cyan. Es bildet farblose, bald durchsichtige, bald undurchsichtige, vierseitige Prismen (4gliedrig), zerfällt bei langsamem Erhitzen, wenn vollkommen trocken, in Quecksilber und Cyangas; beim raschen Erhitzen bleibt eine schwarze Substanz zurück, welche mit dem Cyan gleiche procentische Zusammensetzung hat, sich in der That auch in höherer Temperatur bei Luftabschluss vollständig in Cyangas verwandelt und Paracyan genannt worden ist. Ist es feucht, so treten beim Erhitzen zugleich Kohlensäure, Ammoniak und Blausäure auf. Es schmeckt in hohem Grade und anhaltend widerlich metallisch, ist in 8 Th. kaltem Wasser, weniger in Weingeist löslich, wird durch Sauerstoffsäuren schwierig zersetzt, leicht aber durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Blausäure und Quecksilberchlorid oder Quecksilbersulfid, ohne bei Schwefelwasserstoff das eigenthümliche Verhalten des Quecksilberchlorids und der Quecksilberoxydsalze zu zeigen. Kaustische und kohlensaure Alkalien sind ohne Wirkung (wesentlicher Unterschied vom Quecksilberchlorid und von den Quecksilberoxydsalzen). Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung des Cyanquecksilbers kein Cyansilber, sondern bildet damit eine lösliche Verbindung = $2\,HgCy, AgO\,NO^5 + 4\,Aq$. Aehnliche Doppelverbindungen geht das Cyanquecksilber noch mit vielen anderen Amphidsalzen (z. B. mit chromsaurem und ameisensaurem Kali, salpetersaurem Quecksilberoxyd) und Haloidsalzen ein (mit Iodkalium setzt es sich zu Cyankalium und Quecksilberiodid um, welche mit einander verbunden und, bei hinreichendem Wasser, gelöst bleiben). Auch Quecksilberoxyd wird in reichlicher Menge davon aufgenommen; die alkalisch reagirende Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle von HgCy, HgO. — Durch Chlor, Brom und Iod wird das Cyanquecksilber zersetzt unter Bildung von Chlor-, Brom- und Iodcyan. Wird zur Auflösung von Cyanquecksilber in verdünnter Schwefelsäure Eisenfeile zugefügt, so wird es durch den nascirenden Wasserstoff rasch zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Blausäure, welche abdestillirt werden kann. Es gründet sich hierauf die Scheele'sche Bereitungsweise der Blausäure. — Mit einer freie Salzsäure enthaltenden Auflösung von Zinnchlorür in Berührung, liefert es ebenfalls metallisches Quecksilber und Blausäure. Die letztere ist durch den Geruch, das erstere durch den grauen Niederschlag erkennbar. — Auf einem blanken Kupferblech veranlasst die wässerige Lösung des Cyanquecksilbers keinen silberähnlichen Ueberzug, ausser nach vorgängigem Zusatze von Salzsäure.

Eigenschaften des Cyanquecksilbers. — *Paracyan.* — *Abweichendes Verhalten des Cyanquecksilbers gegen Reagentien* — *Dessen chemisches Verhalten.*

Das Cyanquecksilber ist ein sehr starkes Gift, wogegen die gewöhnlichen Gegenmittel der Quecksilbergifte, Eiweiss und Schwefelleberlösung, unwirksam sind, da es durch ersteres nicht zersetzt, durch letzteres aber die Bildung von Blausäure veranlasst wird. Auch hydratisches Schwefeleisen hebt die Giftigkeit nicht auf, indem, mit diesem in Berührung, ebenfalls Blausäure entsteht, nämlich: $HgCy + HO\,FeS = HgS + FeO + HCy$. Dagegen ruft ein Gemenge aus hydratischem Schwefeleisen und hydratischer Magnesia mit Cyanquecksilber in Berührung die Entstehung von nicht giftigen Producten hervor, nämlich von Schwefelquecksilber und Magnesium-Eisencyanür. Solches Gemenge ist somit das

Wodurch die Giftigkeit des Cyanquecksilbers beseitigt wird.

zweckmässigste Mittel, um bei unmittelbarer Anwendung genossene[s] silber unschädlich zu machen.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Cyanquecksilber als solches am schnellsten [...] überschüssige Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung (vgl. obe[n] [...] Beschaffenheit ergiebt sich a) aus der vollständigen Verflüchtigun[g] [...] kleine Probe davon auf Platinblech über der Weingeistlampe bi[s] [...] erhitzt wird, ferner b) aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wa[sser] [...] neutralen Flüssigkeit (sauerstoffbasisches Cyanquecksilber giebt [...] reagirende Lösung), welche durch Salzsäure, durch Lösungen von A[...] kalium (bei hinreichender Verdünnung) keine Trübung erfährt.

Cyanquecksilber als Reagens.

Das Cyanquecksilber wird in der analytischen Chemie zur Erkennung [...] in Auflösungen, Unterscheidung desselben vom Platin und Trennung von a[...] Kupfer ausgenommen, benutzt. Eine Auflösung davon bewirkt nämlich in [...] sungen, nachdem dieselben bei vorhandener freier Säure zuvor mittelst kohle[...] neutralisirt worden, einen gelblichweissen gelatinösen Niederschlag von [...] (PdCy), während das Quecksilber in Chlorid oder Oxyd übergeht und als solc[h] [...] — Das Cyanquecksilber hat ausserdem ein treffliches Mittel zur Erforschung d[...] Zusammensetzung der schwefelreicheren Polythionsäuren abgegeben. Die[...] Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, und deren Salze werden schnell und [...] setzt, wenn man sie in einem kleinen langhalsigen Kolben mit einer hinre[...] von Cyanquecksilber kocht, bis der anfangs gelbe Niederschlag schwarz [...] hende Flüssigkeit klar geworden ist. Die Zersetzung findet unter Theilna[hme] [...] statt, es entweicht Cyanwasserstoff, es fällt Schwefelquecksilber, entweder [...] Schwefel gemengt, nieder, und die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure, n[...]

$$S^3O^5 + HO + HgCy = HCy + 2SO^3 + HgS,$$
$$S^4O^5 + HO + HgCy = HCy + 2SO^3 + HgS + S,$$
$$S^5O^5 + HO + HgCy = HCy + 2SO^3 + HgS + 2S.$$

Die dithionigsauren Salze, wenigstens die der Alkalien, lassen sich durch K[...] quecksilber nur höchst langsam und unvollkommen zerlegen; die dithionsaur[en] [...] Cyanquecksilber nicht verändert (vgl. Fr. Kessler in Poggend. Ann. B. 7[...]

5. Quecksilber und Schwefel.

Schwefelquecksilber.

§ 439. Den beiden Sauerstoff- und Chlorverbindungen [des Queck-] silbers entsprechen zwei Schwefelverbindungen, Halb- und E[infach-Schwe-] felquecksilber, Hg^2S und HgS. Beide lassen sich auf n[assem Wege] darstellen, am besten durch Zersetzung der entsprechenden [...] salze durch Schwefelwasserstoff. Das Halb-Schwefelquecksi[lber ist eine] sehr unbeständige Verbindung und zerfällt sehr leicht in [...] Quecksilber und Einfach-Schwefelquecksilber. Letzteres hat [...] grosse Beständigkeit und kann sowohl auf nassem als auc[h auf trocke-] nem Wege gewonnen werden, und zwar in zwei verschieden[en ...] nämlich als schwarzes und als rothes Einfach-Schwefelquec[ksilber. Das] schwarze Einfach-Schwefelquecksilber wird gewöhnlich Q[uecksilber-] mohr, das rothe Zinnober genannt. Beide sind officinell.

Quecksilbermohr.

a) Schwarzes Schwefelquecksilber oder Quecksilber[mohr (Hydrar-] *gyrum sulfuratum nigrum s. Aethiops mercurialis s. mineralis*). Ma[n kann dieses] Präparat auf dreifache Weise gewinnen, nämlich durch Reibung (*Ae[thiops mineralis] per triturationem paratus*), durch Schmelzung (*Ae. m. per fusionem par[atus]*) [...] Fällung eines Quecksilberoxydsalzes mittelst Schwefelleberlösung (*A[...]*

cipitationem paratus v. Aethiops narcoticus Krielii v. Pulvis hypnoticus). Nur das erstere Präparat ist in den neueren Pharmakopöen aufgenommen, und zwar stimmen die meisten in Betreff desselben darin überein, dass es durch Zusammenreiben von gleichen Gewichtsth. Quecksilber und Schwefel in mässiger Wärme unter zuweiligem Befeuchten mit Wasser, bis alles in ein homogenes schwarzes Pulver verwandelt ist, bereitet werden soll. Als Kennzeichen der guten Beschaffenheit des Präparats war von den älteren Pharmakopöen, sowie gegenwärtig auch von einigen neueren, z. B. der österreichischen und französischen, nur die Forderung gestellt, dass durch das Auge kein metallisches Quecksilber darin wahrgenommen werden dürfe; andere neuere Pharmakopöen dagegen, so die preussische und die würtembergische, fordern, dass auch auf chemischem Wege, d. h. mit Hilfe von offic. Salpetersäure, unverbundenes Quecksilber sich darin nicht wahrnehmen lasse. Hierdurch ist aber ein wesentlicher Unterschied zwischen dem früheren und einem solchen neueren Präparate bedingt, insofern der ältere, einfach durch Zusammenreiben bis zur völligen Extinction des Quecksilbers bereitete Quecksilbermohr, wohin, wie gesagt, auch das *Hydrargyrum sulfuratum nigrum Ph. Austr.* 1855 gehört, immer unverbundenes, fein vertheiltes Quecksilber enthielt, welches nur durch Salpetersäure nachgewiesen werden konnte, aber sicherlich wesentlich die medicinische Wirksamkeit des Präparates vermittelte. Der Quecksilbermohr dagegen, welcher, mit offic. Salpetersäure digerirt, an diese kein Quecksilber abgiebt, enthält das Quecksilber ausschliesslich nur im chemisch-gebundenen Zustande als Schwefelquecksilber. Nun ist aber das Schwefelquecksilber durch den Widerstand, welchen es der Einwirkung auch der kräftigsten chemischen Agentien entgegensetzt, ausgezeichnet, und es dürfte somit die arzneiliche Wirksamkeit solchen Quecksilbermohrs eine sehr problematische sein. Quecksilbermohr

Wie die Darstellung beschleunigt werden kann.

Die vollständige Verwandlung des Quecksilbers in Schwefelquecksilber durch anhaltendes Zusammenreiben mit Schwefel bis zu dem Punkte, dass Salpetersäure kein Quecksilber daraus auszieht, ist ziemlich langwierig, wird aber bedeutend beschleunigt, wenn man das Gemenge, nachdem es nur bis zur Zertheilung des Quecksilbers zerrieben worden, in einer eisernen Pulverisirtrommel mit eisernen Kugeln behandelt. Nach wenigen Stunden schon ist die vollständige Schwefelung von mehreren Pfunden Quecksilber vollendet und Alles in ein durch und durch schwarzes Pulver verwandelt, welches ein Gemeng ist von schwarzem Einfach-Schwefelquecksilber mit Schwefel, indem bei Anwendung gleicher Gewichtsth. metallischen Quecksilbers und gewaschener Schwefelblumen der Schwefel in viel grösserer Menge vorhanden ist, als das Quecksilber chemisch zu binden vermag. Dies beträgt nämlich auf 100 Quecksilber nur 16 Schwefel, folglich besteht das Gemeng in 100 Th. aus 58 Schwefelquecksilber und 42 Schwefel, und es ist somit auch der neuere Name *Hydrargyrum sulfuratum nigrum* insofern nicht ganz richtig.

Eigenschaften.

— Es ist ein feines, geruch-, geschmack- und glanzloses, schweres, schwarzes Pulver, in Wasser, Weingeist und offic. Salpeter- und Salzsäure auch in der Wärme unlöslich, wird auch durch concentrirte Schwefelsäure nicht angegriffen. Mit conc. Salpetersäure anhaltend erwärmt, wird es unter Zurücklassung von Schwefel endlich als schwefelsaures und salpetersaures Quecksilberoxyd gelöst. Noch rascher geht die Auflösung vor sich bei Anwendung eines Gemenges aus offic. Salpetersäure und Salzsäure; die Flüssigkeit enthält Quecksilberchlorid gelöst.

Kalium-Quecksilbersulfid.

— Kali- und Natronlauge damit digerirt, nehmen zunächst den überschüssigen Schwefel unter Bildung von unterschwefeligsaurem Salz- und Schwefelalkalimetall und darauf durch Vermittelung des letzteren das Schwefelquecksilber auf, indem ein lösliches Schwefelsalz, aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und Schwefelquecksilber (KS, HgS oder NaS, HgS) bestehend, sich bildet, welches jedoch nur in einer freies Alkali enthaltenden Flüssigkeit bestehen kann, wie neuerdings R. Weber kennen gelehrt hat.

Erkennung und Prüfung des Quecksilbermohrs.

Man erkennt den Quecksilbermohr als solchen leicht am äusseren Ansehen und dem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe oder auf der Kohle mittelst des Löthrohrs — er verbrennt mit blauer Flamme. Mit einem Uebermaasse von Natronkalk in einem engen Probircylinder erhitzt, liefert er ein Sublimat von metallischem Quecksilber. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit und daraus, dass offic. reine Salzsäure, damit erwärmt, nichts daraus aufnimmt, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit

beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung zei
Verdunsten auch keinen Rückstand hinterlässt. Die hinreichende M
je nach den gesetzlichen Forderungen durch das Auge oder durch
ermittelt.

Antimonhaltiger Quecksilbermohr.

Der sogenannte *Aethiops antimonialis* (*Hydrargyrum stibiato-sulfuratu*
den gesetzlichen Bestimmungen ein inniges Gemenge entweder au
Schwefelantimon und metallischem Quecksilber (würtembergische P
oder aus schwarzem Schwefelantimon und durch Reiben bereitetem
mohr (preussische und österreichische Pharmakopöe). Im ersteren
er jedenfalls metallisches Quecksilber, im zweiten aber nur bedingt
nach der Beschaffenheit des dazu verwandten Quecksilbermohrs. –
ist ursprünglich von **Huxham** in die Arzneikunde eingeführt worde
es durch Reiben von 4 Th. Quecksilber, 3 Th. Schwefelantimon und
fel bereiten. — Man erkennt und unterscheidet es von dem einfache
mohr leicht an seinem Verhalten beim Uebergiessen und Erwär
10—12fachen Menge reiner offic. Salzsäure — es wird unter Entw
Schwefelwasserstoffgas zum Theil aufgelöst; wird die Flüssigkeit auf
gossen und das Filtrat in Wasser aufgefangen, so findet eine rei
Trübung statt. Mit einem Uebermaass von Natronkalk gemischt
engen Probircylinder erhitzt, liefert es ein Sublimat von metallische

---

Zinnober.

b) **Rothes Schwefelquecksilber**, *Hydrargyrum sulfuratum ru*
lich **Zinnober**, *Cinnabaris*, genannt. Das schwarze Einfach-Schwe
wie es nach den verschiedenen, im Vorhergehenden bezeichneten
wonnen wird, ist unkrystallinisches (amorphes) Schwefelquecksilb
rein oder mit veränderlichen Mengen von freiem Quecksilber, welch
petersäure, und von freiem Schwefel, welcher durch Schwefelkohlen
gen werden kann, vermengt. Wird reines amorphes schwarzes Schwe
bei Ausschluss der Luft erhitzt, so verwandelt es sich bei einer g
peratur in Dampf, welcher in dem kälteren Theile des Apparats
sich verdichtet. Das krystallinische Sublimat erscheint nun dunke
oder auch hellbraunroth und nimmt beim Zerreiben mit Wasser eine
lachrothe Farbe an. Dieses rothe krystallinische Schwefelquecksil
den Namen **Zinnober**; es besitzt qualitativ und quantitativ diesel
setzung wie das schwarze, welches durch Fällung einer Quecksil
Quecksilberchloridlösung mittelst Schwefelwasserstoffgases erhalte
beim Digeriren von überschüssigen Schwefel enthaltendem Quecks
Schwefelkohlenstoff zurückbleibt; es wird daher die Verschiedenh
die verschiedene Aggregationsweise der kleinsten Theilchen bedingt

Dessen Darstellung auf nassem Wege.

Aber nicht blos durch Sublimation, sondern auch auf nassem W
das schwarze Schwefelquecksilber in rothes umwandeln, indem man
Alkali enthaltenden Lösungen von Schwefelalkalimetallen anhaltend
gelinder Wärme digerirt, oder man füllt die Materialien (7 Quecksil
fel, 3 conc. Schwefelleberlösung, oder 30 Quecksilber, $10^1/_2$ Schwe
hydrat und 40 Wasser) in eine starke, mit einem Korkstöpsel verse
welche aber nicht völlig angefüllt sein darf, packt diese zwischen
ein Kästchen und befestigt letzteres an den oberen Balken der Säg
mühle oder den Balancier einer Dampfmaschine, wo durch das best
teln binnen einigen Tagen der schönste Zinnober gebildet ist (**Ma**
Bildung des Zinnobers auf nassem Wege ist Folge der allmäligen
des amorphen schwarzen Schwefelquecksilbers, welches immer zu
in krystallinisches rothes Sulfuret nach vorgängiger Ueberführung
kalium-Schwefelquecksilber.

Eigenschaften.

Der Zinnober wird beim Erhitzen dunkler, fast schwarz, beim
der roth; wird er nach vorgängiger, bis zum Verdampfen gesteige
durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt, so bleibt er
der Luft erhitzt, verbrennt er mit bläulichem Lichte ohne allen Rü
Sauerstoffsäuren wird er noch schwieriger angegriffen, als das sch

silber und nur durch anhaltende Digestion mit Königswasser zersetzt und t. Mis einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd en, färbt er sich fast augenblicklich schwarz, indem Schwefelsilber und oniakalisches Quecksilberoxydsalz entsteht. Man kann diese Reaction als ngsmittel des Zinnobers in und auf damit rothgefärbten Gegenständen (Bolley). Aufgelöste Alkalien sind ohne Wirkung auf den Zinnober, wird derselbe durch freies Alkali enthaltende Auflösungen von Schwefelallen in ähnlicher Weise wie das amorphe schwarze Schwefelquecksilber

erkennt den Zinnober als solchen am äusseren Ansehen und an seinem beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe oder auf der r dem Löthrohr — er verbrennt mit blauer Flamme unter Verbreitung ches nach schwefeliger Säure. Mit Natronkalk gemengt und in einem obircylinder erhitzt, liefert er ein Sublimat von metallischem Quecksilber. einheit ergiebt sich aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen nblech über der Weingeistlampe, und der vollständigen Unlöslichkeit in r officineller Salzsäure und officineller Salpetersäure, so dass die eine andere Mischung, nachdem sie mit Wasser verdünnt und abfiltrirt worrate liefern, welche farblos sind (eine grüne oder gelbe Färbung der n, und ebenso eine orangegelbe Färbung der salpetersauren Flüssigkeit uf sogenannten Chromzinnober) und beim Vermischen mit viel Schwefelffwasser keinerlei Fällung erleiden. — Eine schwarze Fällung in letzte- dürfte in den meisten Fällen Schwefelblei sein, und würde in solchem eine Verfälschung durch Chromroth (basisches chromsaures Bleioxyd) nige (Bleihyperoxyd) hinweisen. Im ersten Falle würde die mit etwas erdünnte und abfiltrirte salpetersaure Flüssigkeit gelb gefärbt erschei- zweiten Falle würde zwar eine solche Färbung der Flüssigkeit nicht n, wohl aber der ungelöste Antheil des Zinnobers viel dunkler gefärbt n, als zuvor (durch Bildung von braunem Bleihyperoxyd, vgl. S. 589). — darf Zinnober, welcher beim Erhitzen ohne allen Rückstand verdampft, n noch beim Digeriren mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali diese färben (Schwefel), und es darf Salzsäure in der abfiltrirten alkalischen it keinen gelben Niederschlag (Schwefelarsen) veranlassen. Erkennung und Prüfung des Zinnobers.

). Schwefelquecksilber ist gewöhnlich die Form, worin man das Queckerzuführen sucht, wenn es sich um dessen quantitative Bestimmung hans sei denn, dass es sich in der fraglichen Substanz in der Form von eroxydul vorfindet und daneben keine Stoffe vorhanden sind, welche lorwasserstoff oder Chlornatrium gefällt werden. In solchem Falle kann s eine oder das andere dieser letzteren Reagentien das Quecksilber als usgefällt werden, dessen Gewicht durch 1,1775 dividirt zum Quotienten rechende Menge Quecksilber giebt. Behufs der Abscheidung als Schweilber muss das Quecksilber zunächst in Oxydsalz oder Chlorid übergels es nicht schon als das eine oder das andere vorhanden ist, und dieses Cyanquecksilber verwandelt werden, indem man die verdünnte saure Löächst mit einem Uebermaasse von Blausäure versetzt, dann Aetzkalilösung chwachen alkalischen Reaction zufügt und endlich Schwefelwasserstoffgas chuss einleitet. Man lässt absetzen, filtrirt den Niederschlag auf einem n Filter ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet dann bei + 100° und as Gewicht mit 1,16 dividirt giebt die entsprechende Menge Quecksilber. vefelquecksilber ist nämlich Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.

$$\overset{100}{Hg} + \overset{16}{S} = 116. \quad \text{Nun ist } \frac{116}{100} = 1{,}16, \text{ folglich } \frac{116}{1{,}16} = 100.$$

S. 441 beschriebene Methode von Marozeau zur Prüfung des Iodkatelst einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid ist vice versa von e zur maassanalytischen quantitativen Bestimmung des Quecksilbers agen und rücksichtlich ihres Werthes geprüft worden. Das Quecksilber

muss zu diesem Behufe als neutrales Chlorid vorhanden sein und
silberpräparate müssen demnach zuvor in dieses übergeführt werd
durch Chlor bei Gegenwart von Alkali und unter Anwendung von
in Folge von vorhandenem Chloralkalimetall kein Quecksilberchlorid
serdämpfen fortgeht. Personne wendet eine Iodkaliumlösung a
Liter (1000 C.-C.) 33,2 Grmm. Salz enthält, wovon folglich 10 C.-C
grmm. (0,1 Grmm.) regulinischen Quecksilber entsprechen. Werde
solcher Lösung aus einer in $^1/_{10}$ C.-C. getheilten Bürette von der fra
silberchloridlösung (natürlicher Weise nach Austreibung allen freien
Umschütteln allmälig zugefügt, bis eine bleibende rosenrothe Färb
so beträgt der Quecksilbergehalt der verbrauchten Flüssigkeit so
— Bei einer in solcher Weise ausgeführten Prüfung des Zinnobers (w
in Anwendung genommen wurde) ergab sich dessen Quecksilbergeh
anstatt 86,21. (Man vgl. ausserdem S. 686.)

Solutio Donovani Eine quecksilberhaltige Composition eigenthümlicher Art, welche zuw
Namen *Liquor Arsenici et Hydrargyri hydriodici s. Liquor s. Solutio Donovani*
Anwendung gegen Psoriasis verordnet wird, wird folgendermaassen bereitet
Gr. metallisches Arsen, 15,38 Gr. metallisches Quecksilber und 50 Gr. Iod in
schaale mit ächter Porcellanglasur mit einer Drachme Weingeist zusammen,
trocken und blassroth geworden ist. Man giebt darauf 8 Unzen destillirtes
halbe Drachme flüssige Iodwasserstoffsäure ($\frac{7}{18}$ Iodwasserstoffsäure enthalt
hinzu und kocht über der Weingeistlampe einige Secunden. Man lässt erkalt
tarirtes Gefäss ab und süsst das Filter mit so viel Wasser nach, dass das G
zen genau 8 Unzen betrage. Der Gehalt dieser Flüssigkeit an arseniger
sehr nahe ¼ Gran in der Drachme.

III.

CHEMISCHE ANALYSE.

III.

CHEMISCHE ANALYSE.

A. Chemische Analyse im Allgemeinen.

§ 441. Man bezeichnet mit dem Namen chemische Analyse oder Zerlegung die Anwendung der über das wechselseitige Verhalten der chemischen Elemente gewonnenen Erfahrungen zur Erkennung derselben, wenn sie in solchen Zuständen und Formen vorkommen, wo die blosse Anschauung zu solcher Erkennung gar nicht oder nur unvollkommen ausreicht. Was man unter Analyse im Allgemeinen

Hat die Untersuchung lediglich nur die Erforschung der Qualität des fraglichen Körpers und seiner Gemeng- oder Bestandtheile zum Gegenstande, so nennt man sie qualitative chemische Analyse. Wünscht man aber nicht bloss die Qualität, sondern, wenn der fragliche Körper eine complicirte Verbindung oder Mischung ist, auch die absolute Quantität der in einem gegebenen Gewichte desselben vorhandenen ungleichartigen Stoffe kennen zu lernen, so muss der qualitativen Analyse auch eine quantitative folgen, welche jedoch nicht sowohl darin besteht, dass man die einzelnen Bestandtheile ohne Verlust rein abscheidet, denn dieses ist in den wenigsten Fällen möglich, sondern dass man sie in den Zustand von mit möglichst grösster Genauigkeit wägbaren Verbindungen von constanter und genau bekannter stöchiometrischer oder procentischer Zusammensetzung überführt und als solche absondert, aus welchen dann durch Rechnung die entsprechende Menge des gesuchten Körpers mit Sicherheit abgeleitet werden kann. Hat man z. B. Schwefel als Bestandtheil irgend eines Körpers ermittelt und will dessen Menge bestimmen, so kann dieses nur auf die Art sehr genau geschehen, dass man eine bestimmte Menge von dem fraglichen Körper einer Behandlung unterwirft, wodurch dessen Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird, welche man alsdann auf Baryt überträgt und so schwefelsauren Baryt gewinnt, welcher vollständig abscheidbar und mit grosser Genauigkeit wägbar ist. Nun entspricht aber die Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts genau den Verhältnissen: und unter qualitativer und quantitativer Analyse im Besonderen versteht.

$$\overbrace{BaO}^{68,5+8} + \overbrace{SO^3}^{16+24} = 116,5,$$

d. h. 116,5 Gewichtsth. schwefelsaurer Baryt enthalten 16 Gewichtsth. Schwefel. Nun sind $\frac{116,5}{16} = 7,281$ und $\frac{116,5}{7,281} = 16$, folglich giebt jedwede Menge bei irgend einer quantitativen Prüfung gewonnenen schwe-

felsauren Baryts, durch 7,281 dividirt, als Quotienten die e
Menge Schwefel. Handelt es sich nicht um die quantitative
des Schwefels, sondern der Schwefelsäure, so ist der Divisor
sondern 2,91, denn $\frac{116,5}{40} = 2,91$ und $\frac{116,5}{2,91} = 40$.

Reagentien und Reactionen

§ 442. Die qualitative Untersuchung eines unbekannten
schieht zunächst dadurch, dass man einen Theil desselben der
gewisser bekannter Mittel (Reagent
nungen und Veränderungen (Reacti
ten Körper veranlassen, einen Schlu
wisser Stoffe in demselben und die
Um aber im Stande zu sein, aus d
ziehen, so ist es ein unbedingtes Erf
man sich bedient, rein sei, d. h. n
Name besagt, und ebenso, dass man
sich gründen, und nicht minder die
kenne und erwäge, welche diese Rea
Verhältnissen erleiden und erleiden m
höchst wichtig, vor der Vornahme irg
zu sein in Betreff des Zweckes, welc
Anwendung eines Reagens ist wie ein
nur dann ein richtiger und deutlich
Anfrage selbst deutlich und richtig g

Deren Anwendung und Ausführung muss mit Bedacht geschehen.

Man wolle, z. B. in dem oben erwäh
per möglicher Weise vorhandene oder
schwefelsaurem Baryt zur Wahrnehmung
ser Acht lassen, dass eine in der Auflö
gelösten Barytsalzes erzeugte Trübung
weist, wenn die geprüfte Flüssigkeit ei
(Salzsäure oder Salpetersäure) enthält, ge
felsäure ein dem schwefelsauren Baryt ä
kann, weil auch noch andere Salze, wel
Zusammenbringen mit der Lösung eines
lassen, welcher aber bei vorhandener f
weil unter solchen Verhältnissen nur Sc
lung erleidet. Es ergiebt sich daher hiera
felsäure mit Anwendung eines aufgelöste
keit entweder vor oder nach mit Salzsäu
müsse. Aber auch hierbei ist es nöthig,
dem Zugeben von Salz- oder Salpetersä
Lösung des Baryumsalzes zu freigebig ge
hältnissen bei Abwesenheit von Schwefel
Fällung des als Reagens angewandten
setzte Säure, weil sowohl Chlorbaryum
keiten, welche viel freie Salz- oder Sa
sind. Es ergiebt sich daher als zweite
Flüssigkeit, als auch das Reagens selb
müssen. In einem andern Falle kann a
z. B. wenn man mittelst einer Auflösun
Baryumsalz von einem Strontiumsalze u
sigkeit nicht allein keine freie Säure ent
nicht sehr verdünnt sein, weil im erste ... Schwefel aus dem Rea
schieden werden würde, im zweiten Falle auch bei Gegenwart eines Ba
die Reaction wohl ausbleiben könnte, da unterschwefeligsaurer Baryt in
zum unterschwefeligsauren Strontian zwar wenig, in viel Wasser aber
heblicher Menge löslich ist.

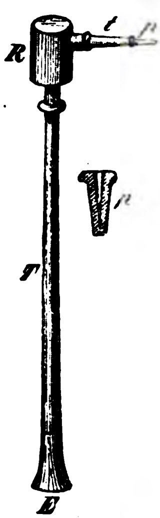
Man unterscheidet in Betreff der qualitativen chemischen Analyse: **Prüfung auf trockenem Wege oder pyrochemische qualitative Analyse**, und **Prüfung auf nassem Wege oder hydrochemische qualitative Analyse**. Wo beide vorgenommen werden, muss die erstere immer der zweiten vorangehen, wie denn überhaupt durch die erstere, welche mehrentheils verhältnissmässig nur geringe Hilfsmittel erfordert, sehr häufig Anzeigen gewonnen werden, welche für den Gang, den man bei der Prüfung auf nassem Wege einzuschlagen, wichtig sein können und dieselbe bedeutend abzukürzen im Stande sind.

B. Chemische Analyse auf trockenem Wege.

§ 443. Bei pyrochemischen Prüfungen muss der zu prüfende Körper in fester Form angewandt werden. Liegt daher derselbe nicht in solcher Form, sondern in Auflösung vor, und es soll nichts desto weniger die Prüfung auf trockenem Wege damit gemacht werden, so muss man etwas von der Flüssgkeit in einem Schälchen verdunsten und mit dem trockenen Rückstande die Prüfung vornehmen. — Unentbehrliche Hilfsmittel bei solchen Prüfungen sind zunächst das **Löthrohr**, dann die zur Aufnahme der zur Prüfung bestimmten Substanzen dienenden **Unterlagen** und endlich gewisse sogenannte **Löthrohrreagentien**.

Chemische Analyse auf trockenem Wege.

Fig. 149.



A. **Das Löthrohr.** Fig. 149 zeigt die Form, welche es gegenwärtig meistentheils besitzt. Auf die gerade Röhre *T* ist ein cylindrischer Luftbehälter *R* gesteckt, der gleichzeitig als Windkasten und zur Ansammlung der ausgeathmeten Feuchtigkeit dient, und in diesem steckt in einem kurzen Ansatzrohre das Ausströmungsrohr *t*. Das Ganze ist aus Silber, Neusilber oder Messing angefertigt, muss aber in beiden letzteren Fällen mit einem Mundstück aus Horn *E* oder mit einer silbernen Einfassung versehen sein. Das Ausströmungsrohr *t* trägt am äussersten Ende entweder eine kleine Kappe *p* aus Platin, oder es ist an dasselbe eine kleine durchbohrte Platinplatte angelöthet, um der Spitze eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen chemische und Hitze-Einflüsse zu verleihen. Die Anwendung des Löthrohres selbst hat zum Zwecke, der vom Dochte einer entzündeten Kerze oder Lampe aufsteigenden Flamme eine seitliche Richtung zu geben, deren Hitzkraft auf einen kleinen Punkt zu concentriren und hierdurch endlich deren Intensität zu erhöhen.

Das Löthrohr.

Fig. 150.



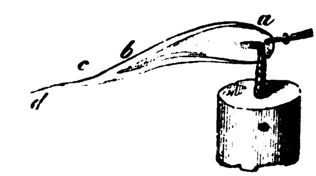
Brennt eine Kerze oder Lampe unter den gewöhnlichen Verhältnissen, so lassen sich an der Flamme (Fig. 150) drei Theile unterscheiden, nämlich erstens ein dunkler Kern *a* in der Mitte, zweitens ein ihn umgebender leuchtender Theil *c*, und drittens ein nur schwach leuchtender, die ganze Flamme umschliessender Mantel *b*. Den dunkeln Kern bilden die durch die Hitze aus dem Brennmaterial entwickelten Gasarten, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen können. In der leuchtenden Sphäre kommen diese Gasarten mit einer zu ihrem vollständigen Verbrennen unzureichenden Menge Luft in Berührung. Es verbrennt daher hauptsächlich der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgase, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Flammentheils bedingt. In dem äussern Mantel endlich ist der Zutritt der Luft nicht mehr beschränkt, alle noch unverbrannten Stoffe verbrennen daselbst. Dieser Theil der Flamme ist demnach auch der heisseste. Bringt man daher oxydirbare Körper in denselben, so oxydiren sie sich mög-

Beschaffenheit einer gewöhnlichen Kerzenflamme.

lichst schnell, denn die Bedingungen dazu, hohe Temperatur u Sauerstoffzutritt, sind gegeben. Es heisst daher dieser Theil d dationsflamme. Bringt man aber oxydirte Körper, welch Sauerstoff abzugeben, in den leuchtenden Theil der Flamme, so gengesetzte statt: diese Körper werden durch den in dieser S Kohlenstoff ganz oder theilweise desoxydirt. Der leuchtende wird daher auch Reductionsflamme genannt.

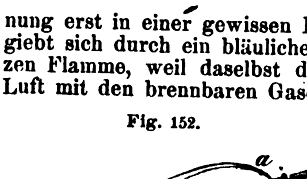
Beschaffenheit der durch das Löthrohr angefachten Flamme.

Fig. 151.



Wird nun mittelst des Löt strom in die Flamme geführt, durch seitwärts abgelenkt (Fig. sowohl aussen um die Flamme stoff der umgebenden Luft, als den Sauerstoff der eingeblasenen nen statt. Die eingeblasene Luf einer gewissen Heftigkeit in die daher die entwickelten Gase mit sich innig mit denselben und bew nung erst in einer gewissen Entfernung von der Löthrohrspitze giebt sich durch ein bläuliches Licht zu erkennen. Sie ist die zen Flamme, weil daselbst die Verbrennung in Folge der innig Luft mit den brennbaren Gasen am vollständigsten geschieht. I

Fig. 152.



tende Theil der Flamme auf beide heissen Flammen umgeben ist, Temperatur ausserordentlich ges Steigerung ist der hauptsächlich durch das Löthrohr erreicht wer seste Punkt ist alsdann, wie nat der Spitze des inneren Kerns, n *b* (innere oder Reductionsflamme ductionen, bei *d* (äussere oder O gehen die Oxydationen vor sich. oxydirende Flamme wird erzeugt, wenn man der Spitze des I Fig. 152 dargestellte Stellung giebt; die grösste reducirende V

Die Reductionsflamme.

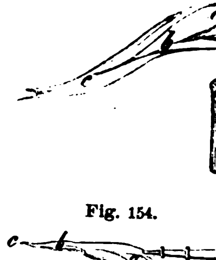
Fig. 153.



wird erzielt, wenn die Spitze des ausserhalb der Flamme sich be Man erzielt dadurch zwar eine we dagegen aber breitere Flamme, w die Probe, welche dem Reduction werden soll, vollständig zu umhi Berührung mit der äusseren Luft Zur Erzeugung der Flamme selbs meisten Fällen eine Weingeistlamp gute desoxydirende Flamme erhäl eine mit einer Mischung aus 12 Th. s und 1 Th. Terpentinöl gefüllte Lampe ode Wachskerze oder endlich die mit Oel rohrlampe von Berzelius (Fig. 155) Gebrauche des Löthrohrs muss man zu

Das Blasen.

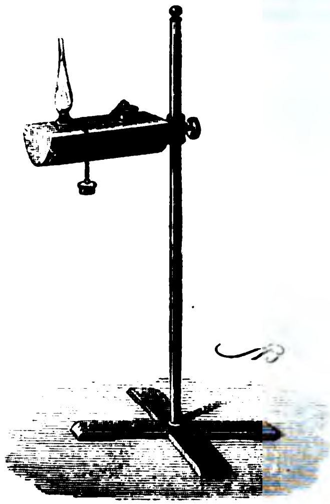
Fig. 154.



unterbrochenen Luftstrom hervorzubring auf die Art erreicht wird, dass man w athmens durch die Nase die innerhalb d Backen enthaltene Luft durch Zusam Backenmuskeln ausdrückt. Im Anfang mit einiger Schwierigkeit verbunden, do dieselbe nach einiger Uebung bald, und Blasen durchaus mit keiner Anstrengung der Lungen verbunde doch die Wirkung der Flamme durch stärkeres Blasen nicht üb und braucht man eine stärkere Hitze, so ist es vorzuziehen, das rohr mit einem anderen, dessen Oeffnung etwas weiter ist, zu ver daher jedenfalls gut, zwei derartige Ansatzröhren mit Oeffnungen ner Weite zu haben. Bei gewöhnlichen Löthrohrversuchen hält

mit den Lippen und der einen Hand, um der Spitze die gehörige Richtung zur Flamme geben zu können, und bläst am bequemsten die Flamme zur Seite. Bei manchen Operationen, so beim Biegen und Ausziehen von Glasröhren, ist es jedoch angenehm, beide Hände frei zu haben, dann bedient man sich am einfachsten und bequemsten des in Fig. 156 dargestellten Löthrohrapparates.

Fig. 155.



B. Zur **Aufnahme** oder zur **Unterlage** für **den zu erhitzenden Körper** dienen hauptsächlich folgende Gegenstände

1. **Glasröhren mit nur einem offenen Ende** von 2—4‴ innerer Weite und 4″ Länge, welche man mit Hilfe des so eben erwähnten Löthrohrapparates aus Glasröhren leicht selbst darstellen kann, oder kleine Glaskolben (Fig. 157). Sie dienen zur Prüfung auf verflüchtigbare Substanzen bei möglichst abgeschlossenem Luftzutritt, indem man den zu prüfenden Körper entweder für sich allein oder nach vorgängiger

Fig. 156.

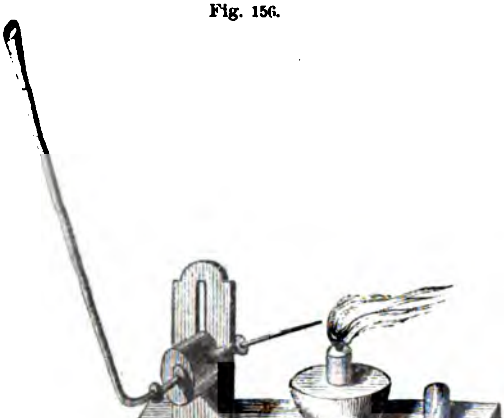


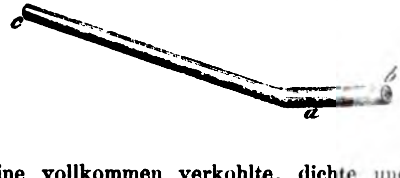
Fig. 157.



Vermischung mit einem reducirenden (Cyankalium) oder alkalischen (Natronkalk) oder sauren (saurem schwefelsauren Kali) Agens darin erhitzt.

2. **Glasröhren, an beiden Seiten offen,** 2‴ weit und 5—6″ lang, durch Zerschneiden von längeren Glasröhren von derselben Weite bereitet. Sie werden vorzugsweise da angewandt, wo man die atmosphärische Luft während des Erhitzens gleichzeitg auf die Probe einwirken lassen will, und zu diesem Zwecke behufs der bequemen Anwendung gegen das eine Ende etwas gekrümmt sein (Fig. 158).

Fig. 158.



3. **Holzkohle.** Man wählt hierzu eine vollkommen verkohlte, dichte und trockene Fichtenkohle ohne Astknoten und mit möglichst nahe aneinander-

Unterlage bei Löthrohrversuchen.

liegenden Jahresringen. Sie wird in parallelepipedische Stücl
Länge und 2" Breite gesägt, und zwar so, dass die Jahresring
Seiten (von 2" Breite) a
recht geschnitten werden.
die Kohle als Unterlage
Prüfung metallischer od
stanzen, aus welchen b
möglicher Weise metallis
reducirt werden könnten
hitzende Körper wird in e
chen nahe an dem der Fl
ten Rande der Kohle gel

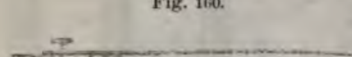
Fig. 159.



4. Platindraht von
ner Klavierseiten und i
4 — 5" Länge geschnitte
Draht wird beim Gebra
Ende zu einem Oehr geb
feuchtet, dann in die zu pr
getaucht, wodurch so vie
bleibt, als zur Ausführung eines Versuches erforderlich ist.
fende Substanz auf dem Platindraht mit einem Fluss (Soda, B
salz) behandelt werden, so taucht man das befeuchtete End
Fluss, schmilzt diesen zu einer Perle, befeuchtet diese aberma
von dem zu prüfenden Körper darauf und erhitzt von Neue
nach Erforderniss in der äusseren oder inneren Flamme. Man
von dem Platindraht mehrentheils nur dann erst Anwendung,
durch Versuche auf der Kohle überzeugt hat, dass die Pro
reducirbare, noch flüchtige, die Kohle beschlagende Metalle e

5. Platinblech, nicht allzu dünn, 2" lang und 1" breit. Es dien
und Schmelzungsversuchen mit Substanzen, bei welchen man
Wirksamkeit der Kohle vermeiden oder welche man von u
kung einer allmälig gesteigerten Hitze unterwerfen will. No
Anwendung des Platindrahtes muss man darauf achten, auf d
keine Substanzen zu erhitzen, aus denen während der Erhit
oder andere Stoffe möglicher
werden könnten, welche Neig
dem Platin sich zu verbinden u
Unterlage zu zerstören. Zum A
tinblechs bedient man sich ein
Platinspitze (Fig. 160).

Fig. 160.



C. Die am häufigsten angwandten pyrochemische
sind folgende:

Löthrohrreagentien.

1. Natronkalk, dessen Darstellung S. 453 angegeben. Man b
selben zur Prüfung auf Stickstoff (S. 325), auf Ammoniak (
Quecksilber (S. 683) durch Erhitzen eines innigen Gemenges d
Substanz mit der 4—5fachen Menge von dem Reagens in ei

2. Cyankalium, und zwar entweder das auf nassem Wege dur
Cyanwasserstoffgas in eine weingeistige Lösung von Aetzkali
trockenem Wege durch Schmelzen von entwässertem gelbe
ohne Zusatz von kohlensaurem Kali dargestellte Präparat.
aus kräftiges Reductionsmittel und wird bei Versuchen auf de
bindung mit trocknem kohlensauren Natron, um die Schmelz
mindern, angewandt und bei Versuchen im Glaskölbchen in
Magnesit oder kohlensaurem Kalk, um die Schmelzung gan
Man darf jedoch bei Anwendung dieses Reagens dessen gross
mals ausser Acht lassen, und muss ebenso von der Abwesenhe
säure in der betreffenden Probe überzeugt sein, da salpeter
Cyankalium erhitzt gefährliche Detonationen veranlassen.

3. **Soda** oder wasserleeres reines kohlensaures Natron. Es dient hauptsächlich zur Beförderung der Reduction der Metalloxyde und Schwefelmetalle auf Kohle und zur pyrochemischen Erkennung der Schwefelsäure, des Chroms und des Mangans auf Platindraht.

4. **Borax.** Gereinigter Borax, durch Erhitzen vom grössten Theile seines Wassers befreit und darauf gepulvert. Er dient als pyrochemisches Auflösungsmittel von Metalloxyden, deren besondere Wesenheit sich nun aus der dadurch der Boraxperle mitgetheilten verschiedenen Färbung erkennen lässt.

Phosphorsalz.

5. **Phosphorsalz** (*Sal microcosmicum*), ein natrium- und ammoniumhaltiges dreibasisches Phosphorsäuresalz = NaO, AmO, HO cPO^5 + 8HO, welches man am besten folgendermaassen bereitet: 10 Th. officinelle Phosphorsäure werden in einer Porcellanschaale bis auf die Hälfte oder den dritten Theil verdunsten gelassen, darauf mit Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction versetzt, in der noch heissen Flüssigkeit 8 Th. zerriebenes, krystallisirtes offic. phosphorsaures Natron gelöst und die Lösung zum Krystallisiren an einen kalten Ort hingestellt. Man giesst die Mutterlauge von den Krystallen ab, trocknet diese zwischen vielfachem Fliesspapier und bewahrt sie in einem wohlverschlossenen Gefässe.

Dessen Wirksamkeit als Löthrohrreagens.

Das Phosphorsalz wird bei Versuchen auf Platindraht als Auflösungs- und Flussmittel benutzt. Es wird nämlich in der Hitze, wo das Ammoniak entweicht, in saures phosphorsaures Natron verwandelt, welches nun einer Säure ähnlich wirkt, salzartige Verbindungen zerlegt, die Basen oder auch die Säure, wenn diese eine Metallsäure ist, aufnimmt und damit mannigfaltig gefärbte Gläser liefert, je nach der Art des metallischen Radicals und je nachdem man die oxydirende und die reducirende Flamme auf die Probe einwirken lässt. Die Beschaffenheit dieser Färbung führt ebenso wie bei den Versuchen mit Borax zur Erkennung und Unterscheidung der Oxyde. Eine weitere Anwendung von Phosphorsalz ist die mit Zuziehung von Kupferoxyd (vgl. unten), wobei es durch Borax nicht ersetzt werden kann. — Die Anwendung des Phosphorsalzes ist übrigens weniger bequem, als die des Boraxes, da es wegen seines bedeutenden Wassergehaltes ausserordentlich leicht schmilzt und von dem Platindraht abtröpfelt. Man kann sich auf die Art helfen, dass man es zuerst durch allmäliges Erhitzen auf der Kohle entwässert und nun das Oehr des Platindrahtes in die zähgewordene Masse taucht.

6. **Zweifach-schwefelsaures Kali** wird bei Versuchen im Glaskolben theils für sich allein, theils mit einem Zusatz von Kupferfeile oder von Manganhyperoxyd angewandt, um durch seinen Gehalt an freier Schwefelsäure aus Verbindungen gewisse Stoffe auszutreiben, die dann durch den Geruch (Essigsäure, Chlor), oder durch die Farbe ihres Dampfes (salpeterige Säure, Iod, Brom), oder durch ihre ätzende Wirkung auf das Glas (Fluorwasserstoffsäure) erkannt werden können. — Es muss vollkommen frei von Salpetersäure, als auch von Salzsäure sein und wird in solchem Zustande leicht gewonnen, indem man 2 Th. gepulvertes neutrales schwefelsaures Kali in einem Platintiegel mit 1 Th. reiner conc. Schwefelsäure übergiesst, allmälig erhitzt, bis das Ganze ruhig fliesst, und dann auf einen Porcellanscherben ausgiesst. Nach dem Erstarren wird es fein zerrieben und in einem Glase mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt.

7. **Salpetersaures Kobaltoxydul**, chemisch rein und in aufgelöstem Zustande, wird besonders zur Reaction auf Thonerde, Magnesia, Zinkoxyd und Titansäure benutzt, welche, damit befeuchtet und geglüht, gewisse charakteristische Färbungen (Thonerde: blau; Magnesia: blassroth; Zinkoxyd, Zinnoxyd und Titansäure: grün) annehmen.

8. **Salpetersaures Nickeloxyd.** Man gebraucht es bei Versuchen auf Platindraht zur Prüfung auf Kali, indem eine Boraxperle, welche man durch Schmelzen von mit der Nickellösung befeuchtetem Borax gewonnen, durch Kali und [illegible] Verbindungen mit unorganischen Säuren blau gefärbt wird. Zu diese[illegible] ist es aber nöthig, dass das Reagens gänzlich kobaltfrei sei; ma[illegible], wenn die damit versetzte Boraxperle braun, aber nicht bläulich [illegible] ist.

Pyrochemische Erkennung von Chlor, Brom und Iod.

9. **Kupferoxyd** wird zur Prüfung auf Chlormetalle benutzt. Man dem Oehre des Platindrahtes eine Perle von Phosphorsalz, löst Kupferoxyd auf, dass man eine tief dunkelgrüne Perle erhält den Körper hinzu, der auf Chlor geprüft werden soll. Enthä Chlor, so umgiebt sich die Perle mit einer schönen blauen, in di sich ziehenden Flamme, welche so lange anhält, als noch irgend übrig ist. Keine von den Mineralsäuren, welche im Mineralrei men, bringt etwas Aehnliches hervor, und die, deren Kupfers selbst der Löthrohrflamme eine Farbe geben, geben keine, wenn phorsalz zugefügt werden. Brommetalle geben mit Phosphorsalz oxyd zwar auch eine blaue Flamme, aber die Farbe zieht sich purfarbene, sondern in's Grüne, besonders an den Kanten. Io ben unter denselben Verhältnissen die Flamme schön und stark

10. **Chlorsilber**, dessen Anwendung in neuerer Zeit von H. Ge len worden, um bei der Prüfung vor dem Löthrohre gewisse verflüchtigende Chlorverbindungen bedingte Flammenfärbung deutlich hervortreten zu machen. Es soll das Chlorsilber zu di mit Wasser zu einem Breie angerührt und in einem Fläschch stöpsel vorräthig gehalten und als Unterlage Eisendraht genom (**Pharmac. Centralblatt**, 1855, S. 195 u. ff.).

Silberblech.

11. **Silber.** Silberblech oder ein kleiner Silberspatel wird bei de Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze benutzt, indem man z Schmelzen der fraglichen Substanz mit Soda auf Kohle Schwe erzeugen sucht und nun das Product auf das Silber bringt un benetzt — bei Vorhandensein von Schwefelnatrium entsteht a an der Berührungsstelle ein dunkler Fleck durch Bildung von S (Der gebildete Fleck lässt sich durch befeuchtete Holzkohle od chenasche augenblicklich wieder wegschleifen.)

Zinn.

12. **Zinn** in der Form von Stanniol, das man in lange, $\frac{1}{2}$" breite St det und fest aufrollt. Es wird benutzt, um in Glasflüssen (Bora phorsalzglas) den grössten Grad von Reduction hervorzubringen zu diesem Zwecke die noch heisse Perle mit dem freien Ende ten Zinnstreifens berührt, wodurch ein klein wenig geschmolze den Fluss abgesetzt wird, welcher dann schnell auf einen Auge ductionsfeuer umgeschmolzen wird. Man führt solchen Versuc auf der Kohle aus, besonders bei Anwesenheit von Borax. Bei sicht kann es aber auch auf dem Platindraht geschehen.

Ausführung der pyrochemischen Analyse.

Die pyrochemische qualitative Analyse besteht in der Au wisser, am besten in nachstehender Ordnung aufeinanderfolge tionen, wofern nämlich die Beschaffenheit des Prüfungsobjec Resultate einer vorangegangenen Prüfung die eine oder die a Operationen nicht ausschliessen oder überflüssig machen, und in Beobachtung der dabei vorkommenden Erscheinungen, aus de Vorhandensein oder Nichtvorhandensein gewisser Stoffe und V erkennen lässt.

I. Prüfung im Glaskolben oder in der an einen verschlossenen Glasröhre.

Prüfung im Glaskolben

§ 444. 1. Man schüttet eine nur kleine Probe von der chenden Substanz in das Glaskölbchen oder in die Glasröhre schmalen Probircylinder (S. 717 Fig. 157 a. b. c.), und erh

Gefäss mehr oder weniger geneigt haltend, ersteres besonders, wenn m Erhitzen Feuchtigkeit aufsteigt, welche bei Zurückfliessen eine Zertrümmerung des Gefässes veranlassen würde, zuerst schwach, am besten Prüfung im Glaskolben für sich allein.

Fig. 161.



Fig. 162.



r der gewöhnlichen Weingeistlampe (Fig. 161, 162) und dann allmästärker. — Man erfährt hierdurch, ob der fragliche Körper:

a) leicht, schwierig oder nicht **schmelzbar** ist;

b) **verkohlt**, d. h. **unter Ausstossung empyreumatischer Dämpfe sich schwärzt**, was darauf hinweisen würde, dass derselbe eine organische Substanz ist oder enthält, und zwar meistens eine stickstofffreie, wenn die Dämpfe sauer, eine stickstoffhaltige, wenn die Dämpfe alkalisch reagiren, was man sehr leicht mittelst Reagenspapier ermittelt;

c) seine **Farbe wechselt**, und zwar dauernd (z. B. Bleiweiss, grüne und blaue Kupfersalze) oder nur vorübergehend (z. B. Zinkweiss, Mennige, Quecksilberoxyd);

d) **unter Feuererscheinung sich zersetzt** (z. B. Schiesspulver und andere derartige Feuerwerkssätze, Nitroverbindungen, vgl. S. 16 u. 333);

e) **wasserhaltig** ist, insofern in solchem Falle Feuchtigkeit im oberen Theile der Röhre sich niederschlägt. Hierbei darf man nicht unterlassen, zu prüfen, ob dieses Wasser sauer oder alkalisch reagirt, welche letztere Erscheinung auf gleichzeitige Entwickelung von Ammoniak hinweisen würde;

f) **gasige Producte abgiebt**, und zwar röthlichgelbe (gewisse salpetersaure und salpeterigsaure Salze) oder farblose, zu deren Erkennung und näherer Unterscheidung man während der Erhitzung ein entzündetes Spähnchen vor die Mündung des Glaskolbens hält:

das Spähnchen brennt fort, und zwar lebhafter als ausserhalb — dies deutet auf Sauerstoffgas und demnächst auf eine Substanz, welche unter solchen Verhältnissen Sauerstoff abgiebt (Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleihyperoxyd, Antimonsäure, chlor-, brom- und iodsaure Salze);

das Spähnchen verlöscht, ohne gleichzeitig eine Entflammung innerhalb der Röhre zu bewirken — dies weist auf Kohlensäure- oder Schwefeligsäuregas und demnächst auf ein durch Hitze zersetzbares kohlensaures oder schwefelsaures (auch unterschwefelsaures) Salz hin;

das entzündete Spähnchen veranlasst eine Entflammung an der Mündung des Kolbens, dies würde z. B. mit Oxalsäure und gewissen oxalsauren Salzen eintreten, welche beim Erhitzen Kohlenoxydgas geben, welches mit blauer Flamme brennt.

(Man kann auch das sich entwickelnde Gas (Fig. 163) unterhalb eines mit Kalk- oder Barytwasser gefüllten Cylinders leiten, — Schwefeligsäuregas und Kohlensäuregas werden unter Trübung der Flüssigkeit absorbirt, Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas sammeln sich in dem Cylinder an.)

g) **ganz oder theilweise sublimirbar ist**, und zwar ohne vorher zu schmelzen (z. B. arsenige Säure, Quecksilberchlorür, Arsenmet[illegible]er nach

vorgängiger Schmelzung (z. B. Schwefel, Quecksilberchlori
Schwefelarsen, antimonige Säure).

Prüfung mit Natronkalk,

Fig. 163.

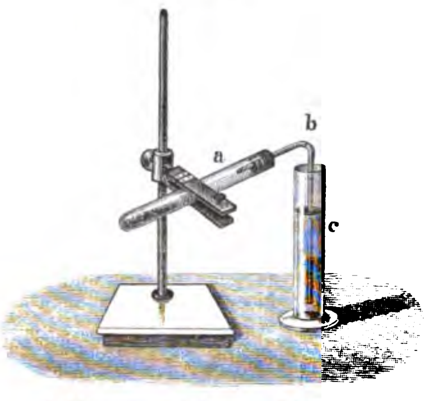


2) Man vermi
Probe von dem fragl
4—6fachen dem V
ten Natronkalks, s
schung in das Kö
hitzt über der Wein
bis zum Glühen. -
hierbei:

a) ob man einen
hat, welcher
hältnissen Am
Auftreten so
Geruch und
rothes Lackm
werden kann, e
(Ammoniaksal
haltige metallis
oder als Prod
tige, organisch
S. 325) liefert.

(Diese Prüfun
wendung eines
führungsrohre b
cylinders a ausg
entwickelnde G
aufgefangen we
muss sich dabe
hen, dass die F
rücksteige, dah
nach Beendigun
gleich mit der
Lampe emporhe

Fig. 164.



b) ob man es mit
haltigen Kör
da durch Natr
sen Verhältniss
berhaltigen Ve
Ausscheidung
Quecksilber zer
letztere bildet
Sublimat, welches aus kleinen Kügelchen besteht, die b
grösseren zusammenfliessen.

mit Cyankalium,

3) Man vermischt eine kleine Probe von dem fraglic
trockenen Körper mit dem 10—12fachen Volum von dem
nen Gemenge aus Cyankalium und Magnesit und erhitzt in
oder Glaskölbchen (S. 640 Fig. 145) bis zum Glühen — bei An
arsenikalischen Verbindung wird **metallisches Arsen** au

mit saurem schwefelsauren Kali.

4) Man vermischt eine Probe von dem fraglichen K
4—5fachen Volum gepulvertem geschmolzenen sauren schw
li's, erhitzt das Gemenge in dem Glaskolben allmälig bis zu
beobachtet dabei:

a) ob sich violette Dämpfe entwickeln, welche auf die Geg
Iodalkalimetalle und iodsaurer Salze hinweisen würden;

b) ob orangegelbe Dämpfe, von der Anwesenheit eines Brommetalles herrührend, auftreten;

c) ob Essigsäure, durch den Geruch erkennbar, ausgetrieben wird;

d) ob eine Corrosion des Glases, im oberen Theil der Röhre wahrnehmbar, stattfindet, welche von der Anwesenheit eines Fluormetalles zeugen würde.

Prüfung im Glaskolben mit saurem schwefelsauren Kali und Kufperfeile,

5) Dieselbe Prüfung wird mit einem Zusatze von Kupferfeile zu dieser Mischung aus dem zu prüfenden Körper und dem sauren schwefelsauren Kali angestellt — das Auftreten von gelben salpeterigsauren Dämpfen weist auf ein salpetersaures Alkalisalz hin.

mit schwefelsaurem Kali und Manganhyperoxyd.

6) Dieselbe Prüfung wird mit einem Zusatze von Manganhyperoxyd zu der Mischung aus dem fraglichen Körper mit saurem schwefelsauren Kali ausgeführt — man erkennt an dem Auftreten von Chlordämpfen die Gegenwart eines unter diesen Umständen zersetzbaren Clormetalles.

II. Prüfung in der an beiden Enden offenen Glasröhre.

Prüfung in der offenen Glasröhre.

§ 445. Der zu untersuchende Körper wird in Pulverform etwa ½ Zoll tief in die Röhre eingeschoben und diese an der Stelle, wo der Körper liegt, allmälig erhitzt. Am zweckmässigsten ist es, der Röhre die nebenstehende Form (Fig. 165) zu geben. Die Probe fällt während des Versuches nicht so leicht heraus, während durch die Richtung nach aufwärts des Theiles a-c der Luftzug und das stete Einströmen von Luft durch a unterhalten wird. Auf diese Weise wird eine Röstung (eine oxydirende Erhitzung) hervorgebracht, bei welcher bei Schwefelmetallen der Schwefel zu schwefeliger Säure (leicht am Geruch und an der Wirkung auf einen genässten Streifen in verdünnte Iodsäurelösung getauchten Stärkepapieres erkennbar), bei Arsenmetallen das Arsen zu arseniger Säure (in mikroskopischen kleinen Krystallen aufsublimirend), bei Antimonmetallen das Antimon zu antimoniger Säure, bei Tellurmetallen, das Tellur zu telluriger Säure (beide in Pulverform sich anlegend) oxydirt und verflüchtigt werden. Arsenige Säure und antimonige Säure können beide von der Stelle, wo sie sich sublimirt haben, durch Erhitzen fortgetrieben werden; die tellurige Säure, welche hierbei zu kleinen Tropfen zusammenschmilzt, nur scheinbar. Unter den Schwefelmetallen wird Schwefelblei zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt und ganz oder theilweise verflüchtigt; Schwefelquecksilber verbrennt zu schwefeliger Säure und giebt ein Sublimat von metallischem Quecksilber; Schwefelarsen giebt nebst schwefeliger Säure auch ein weisses Sublimat von arseniger Säure, und nicht selten sublimirt auch gleichzeitig ein Theil des Schwefelarsens unverändert; Schwefelzinn giebt nebst schwefeliger Säure einen weissen Rauch von Zinnoxyd, welches durch stärkeres Erhitzen der Stelle, wo es sich ablagert, weder geschmolzen, noch verflüchtigt werden kann; Schwefelzink, Schwefeleisen, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelmangan geben nur schwefelige Säure aus, während nicht verflüchtigbares Metalloxyd zurückbleibt. Um aber dieses vollständig zu erreichen, muss das Rösten

Fig. 165.



Der Röstprocess in der offenen Glasröhre.

langsam bei allmälig gesteigerter Temperatur und gutem, d halten der Röhre bewirktem Luftzuge vor sich gehen, we auch unoxydirte flüchtige Stoffe sublimiren können und an geröstete Substanz leicht zusammensintert. Bezweckt man e vollständige Abröstung, so muss die Substanz, nach einige M Behandlung in der Röhre, in einen Achatmörser geschüttet, dann abermals geröstet werden. Dieses abwechselnde Rös reiben wiederholt man so lange, bis keine flüchtigen Stoffe chen. Der nicht verflüchtigbare Röstrückstand kann nun e Prüfung durch Erhitzen mit Soda auf der Kohle oder mit Fl dem Platindrath unterworfen werden.

[Der Anfänger thut gut, um die nöthige Erfahrung in dieser Art zu erlangen, durch wiederholte Versuche mit bekannten, hierher stanzen (Schwefelquecksilber, Schwefelantimon, Schwefelzink, Schwe felzinn, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Arseneisen u. s. f.) in der teten Weise die nöthige Uebung und auf eigene Anschauung ge kenntniss sich zu verschaffen. Dasselbe gilt von den übrigen vorhe nachfolgenden Prüfungen.]

III. Prüfung auf der Kohle.

Prüfung auf der Kohle.

§ 446. 1) Besteht die zu prüfende Substanz aus einer und lässt sich erhitzen, ohne zu verknistern, so wendet ma ein kleines Stückchen an, im Gegentheil (wie z. B. bei Brechweinstein) muss sie möglichst fein pulverisirt werden. legt man nun die Probe auf eine etwas vertiefte Stelle der zwar, wie schon früher erwähnt, auf die Seite, wo die Ja der Kante stehen, so dass sich die Probe nahe an dem welches man der Löthrohrflamme zu nähern gedenkt, hält rizontal und leitet zuerst eine schwache Oxydationsflamme ü hin und lässt dann allmälig eine immer stärkere Hitze auf wirken. Zu den bemerkenswerthesten Erscheinungen, welche darbieten können, gehören besonders folgende:

a) Die Substanz schmilzt, verdampft, entzündet sic brennt mit russender Flamme ohne allen Rücksta nur geringem kohligen Rückstand — man hat es höch lich mit einem mehr oder weniger verflüchtigbaren organ zu thun.

b) Die Substanz verbrennt mit blauer Flamme ohne — Schwefel oder Schwefelquecksilber (Zinnober oder Quecksi auch Selen, welches dabei einen widerlichen Geruch nach faul stösst.

c) Die Substanz schmilzt, stösst entzündliche Dämpf sich mehr oder weniger auf und verkohlt. — Man ha nicht flüchtigen organischen Körper zu thun oder mit einem or Salze, dessen Säure beim Erhitzen zerstört wird, während di sauer (die alkalischen und alkalisch-erdigen) oder säurefrei o cirt zurückbleibt und das Metall im letzteren Falle, wenn verd flüchtigt wird, dabei aber von Neuem sich oxydirt (mit Ausnah silbers) und einen Beschlag von Oxyd auf der Kohle absetzt. Salze zeigen mit Ausnahme des Verkohlens ähnliche Erschein

d) Die Substanz kommt leicht in Fluss, schon wenn di flamme oberflächlich darüber gerichtet wird, wir mälig wieder fest und schmilzt erst bei stärkeren

Neuem. — Dies ist mit vielen Salzen, welche reich an Krystallwasser sind, der Fall.

e) Die Substanz schmilzt erst bei stärkerem Feuer, ohne Farbeänderung und ohne sich zu verflüchtigen, und zieht sich endlich in die Poren der Kohle ein. — Dieses Verhalten ist vielen Salzen mit alkalischer und alkalisch-erdiger Basis eigenthümlich. Bei kräftiger Einwirkung der Reductionsflamme reagirt der Rückstand gewöhnlich alkalisch und entwickelt wohl auch beim Benetzen mit verdünnter Salzsäure den Geruch nach Schwefelwasserstoff (schwefelsaure Salze). Prüfung auf der Kohle.

f) Die Substanz schmilzt mehr oder weniger leicht und veranlasst dabei ein von Funkensprühen begleitetes Verbrennen der Kohle. Man hat es mit einem salpetersauren, chlorsauren, iodsauren oder bromsauren Salze zu thun.

g) Die Substanz verpufft unmittelbar bei Annäherung der Flamme. — Man hat eine explodirende Mischung (Schiesspulver, Feuerwerkssatz) oder Verbindung (z. B. eine sogenannte Nitroverbindung oder gepaarte Salpetersäure) vor sich.

h) Die Substanz verdampft, ohne vorher zu schmelzen und ohne Beschlag zu geben. — Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd.

i) Die Substanz verdampft, ohne vorher zu schmelzen, setzt aber einen Beschlag auf die Kohle ab. — Arsen, arsenige Säure, Quecksilberchlorür, Salmiak, welche leicht anderweitig zu unterscheiden sind.

k) Die Substanz schmilzt, verdampft und giebt einen Beschlag. — Schwefelarsen, Quecksilberchlorid, Iodquecksilber, Chlorzinn, Chlorwismuth, Chlorblei, Chlorzink, nicht minder auch die Chlor-, Brom- und Iodalkalimetalle, welche alle anderweitig ebenfalls leicht unterschieden werden können.

l) Die Substanz ist weiss, schmilzt schwer oder auch gar nicht, ändert auch ihre Farbe nicht und giebt keinen Beschlag. — Dieses Verhalten ist der Kieselsäure, vielen kieselsauren Salzen, der Thon- und Talkerde, den alkalischen Erden, welche letztere dabei mit intensivem Lichte erglühen, und mehreren alkalisch-erdigen Salzen eigenthümlich.

m) Die Substanz ist farbig, scheint keine Veränderung zu erleiden, ausser etwa dunkler oder heller von Farbe zu werden, schmilzt und raucht nicht, giebt auch keinen Beschlag. — Dieses Verhalten zeichnet manche Metalloxyde aus, so die Oxyde des Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts und Chroms.

n) Die Substanz ist unschmelzbar, unveränderlich im Oxydationsfeuer; giebt im Reductionsfeuer zwar kein Metallkorn, aber einen Rauch, welcher dann die Kohle beschlägt. — Dies ist besonders mit Zinkoxyd (und den oxydirten zinkischen Erzen) und Cadmiumoxyd der Fall, welche durch die innere Flamme zu Metall reducirt werden, dessen Dampf sich von Neuem oxydirend den Beschlag auf der Kohle veranlasst.

Der Zinkbeschlag befindet sich nahe an der Probe, ist in der Wärme gelb und nach völligem Erkalten weiss. Erhizt man ihn mit der Oxydationsflamme, so leuchtet er, lässt sich aber nicht verflüchtigen, weil die glühende Stelle der Kohle, auf welcher er liegt, nicht hinreichend ist, eine Reduction zu bewirken. Selbst bei Anwendung der Reductionsflamme geschieht die Verflüchtigung nur langsam.

Der Cadmiumbeschlag erscheint nach völliger Abkühlung rothbraun, in dünnen Lagen orangegelb, lässt sich, da das Cadmiumoxyd ziemlich leicht reducirbar und das Metall sehr flüchtig ist, in jeder Flamme forttreiben, giebt aber dabei keinen farbigen Schein.

o) Die Substanz schmilzt oder schmilzt nicht, giebt aber im Reductionsfeuer Metallkörner und einen Beschlag. — Dies ist mit vielen Blei-, Wismuth- und Antimonverbindungen der Fall.

Die Bleikörner sind weich. Der Beschlag ist in der Wärme dunkelcitronengelb, nach dem Erkalten schwefelgelb, verändert im Oxydations-

feuer seine Stelle, weil das Bleioxyd durch die bis zum G
Kohle reducirt, das reducirte Blei aber sofort wieder v
dabei von Neuem oxydirt wird. Lässt man die Reducti
den Beschlag einwirken, so geschieht zwar Dasselbe, es
dabei ein azurblauer Schein wahrnehmen. Bei manchen
gen erscheint oberhalb des gelben Beschlages auch ein
ist besonders beim Schwefelblei der Fall, welches einen we
von schwefelsaurem Bleioxyd giebt.

Prüfung auf der Kohle.

Die **Wismuthkörner** sind nach dem Erkalten spr
schlag ist in der Wärme dunkelorangegelb, nach dem Erk
gelb. Er lässt sich wie der Bleibeschlag und aus demsel
jeder Löthrohrflamme von einer Stelle zur andern treiben
nicht die Eigenschaft, im Reductionsfeuer seine Stelle mit
Scheine zu verlassen.

Die **Antimonkörner** sind nach dem Erkalten spr
schlag ist weiss, ziemlich weit von der Probe entfernt, l
gelindes Erwärmen mit der Oxydationsflamme leicht von
andern treiben, ohne einen farbigen Schein von sich zu
man aber die Reductionsflamme darauf, so verändert er
einem schwach grünlich-blauen Scheine.

p) **Die Substanz schmilzt oder schmilzt auch nicht, g
ductionsfeuer Metall, aber keinen Beschlag.** — Dahi
Oxyde des Zinns, Kupfers, Silbers, Goldes und Platins.

Die **Oxyde des Zinns** sind schwarz (Zinnoxydul) od
oxyd), das erstere fängt beim ersten Erwärmen Feuer
zu weissem Zinnoxyd. Dieses schmilzt nicht, wird abe
und gut geleitetem Reductionsfeuer, obwohl schwierig, zu

Die **Oxyde des Kupfers** sind roth (Kupferoxydul)
(Kupferoxyd), schmelzen im Reductionsfeuer zu einer sch
die sich bald auf der Kohle ausbreitet und auf der unter
cirt wird. Im Reductionsfeuer wird das Oxyd reducirt un
mit dem metallischen Glanze des Kupfers; sobald aber d
hört, oxydirt sich die Oberfläche des Metalles wieder aug
wird schwarz oder braun. Bei starker Hitze schmilzt
Kupferkorn.

Das **Silberoxyd** ist braun oder schwarz, wird durch
leicht reducirt, das reducirte Metall schmilzt bei verstär
einem silberglänzenden Korne, ohne weitere Veränderu
Mehr oder weniger ähnlich verhalten sich die meisten Silber
theils aber nach vorgängigem Schmelzen.

Die **Oxyde des Goldes und Platins**, und ebenso
dungen mit Schwefel, Chlor, Iod, Brom und Cyan, w
Flamme reducirt; das Gold schmilzt zu einem Korne, da
ungeschmolzen.

(Ueber das Verhalten metallischer Substanzen beim Erhitzen
vor dem Löthrohre vgl. § 458).

Prüfung auf der Kohle mit Soda.

2) Wenn die Erhitzung der fraglichen Substanz auf d
sich allein kein befriedigendes Resultat ergiebt, so wird etw
gepulverten Zustande mit **Soda** (trockenem kohlensauren Nat
das Gemenge etwas angefeuchtet auf die Kohle gebracht,
schwach erhitzt, um zunächst die Feuchtigkeit auszutreiben,
Temperatur zur möglichst grössten Höhe gesteigert, indem
die Reductionsflamme und dann die Oxydationsflamme wirke
man bei der Prüfung mit Soda auf der Kohle vorzugsweise e
im Auge, und gehört die Substanz, welche man auf diesem
nen will, zu den schwierig reducirbaren (z. B. Eisen-, Kob
und Zinnoxyd), so ist es sehr vortheilhaft, die Soda im Ver

nkalium anzuwenden. Es wird dadurch die Reduction in hohem Grade ichtert.

Die Substanz wird von der Soda aufgenommen, schmilzt und zieht sich in die Kohle ein. — Die Reaction findet mit den Kali-, Natron-, Baryt- und Strontiansalzen statt. Waren die genannten Basen mit Schwefelsäure verbunden, so entsteht im Reductionsfeuer Schwefelnatrium, welches leicht erkannt wird, wenn man das mit einem Messer ausgeschnittene Stück der Kohle, welches die geschmolzene Probe enthält, auf Silberblech legt und mit etwas Wasser befeuchtet, — bei Gegenwart von Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer oder dunkelgelber Flecken auf dem Silber durch Bildung von Schwefelsilber. Dieselbe Reaction auf Silber rufen natürlicherweise auch Schwefelmetalle hervor, wenn sie mit Soda auf der Kohle geschmolzen werden. Auch verhalten sich in gleicher Weise selensaure Salze und Selenmetalle. Prüfung auf der Kohle mit Soda.

Die Substanz wird von der Soda nicht aufgenommen, welche für sich allein schmilzt, in die Poren der Kohle eindringt und die fragliche Substanz zurücklässt. So verhalten sich Kalk-, Talk- und Thonerde und deren Salze.

Die Substanz wird von der Soda unter starkem Brausen gelöst und bildet ein farbloses klares Glas. Dieses Verhalten zeichnet besonders die Kieselsäure aus, doch darf die Soda nicht in zu grossem Uebermaasse angewandt werden. Wolframsäure und Molybdänsäure werden zwar ebenfalls von der Soda unter Brausen aufgenommen, die entstehenden Salze werden aber von der Kohle eingesogen. Titansäure schmilzt mit Soda ebenfalls zur Perle, diese wird aber beim Erkalten undurchsichtig und krystallinisch.

Die Substanz wird von der Soda zu einer farbigen undurchsichtigen Perle aufgenommen. Dies ist besonders mit Mangan- und Chromverbindungen der Fall und tritt besonders bei der Prüfung auf dem Platindraht sehr charakteristisch hervor, vgl. S. 730 ff.

Die Substanz giebt im kräftigen Reductionsfeuer ein nach dem Erkalten hämmerbares Metallkorn, aber keinen Beschlag. Dies ist mit den Zinn-, Kupfer-, Silber- und Goldverbindungen der Fall. Die weitere Prüfung des Metallkorns unterliegt keiner Schwierigkeit.

Die Substanz giebt ein Metallkorn, und gleichzeitig auch einen Beschlag auf der Kohle. Dies ist mit den Blei-, Wismuth- und Antimonverbindungen der Fall (vgl. S. 725).

Die Substanz giebt zwar kein Metallkorn, aber einen Beschlag auf der Kohle. Dies weiset auf Arsen, Zink und Cadmium hin (vgl. S. 725).

Die Substanz giebt keinen Beschlag, auch kein Metallkorn, aber ein metallisches Pulver, welches vom Magnet angezogen wird. Dies weiset auf Eisen, Nickel oder Kobalt. Man erkennt das Vorhandensein von reducirtem Metall, gleichviel von diesen oder den *sub e* und *f* erwähnten, überhaupt am deutlichsten, wenn man das ganze mit Soda durchdrungene Kohlenstück losbricht, es in einem Achatmörser zu Pulver zerreibt und das Pulver vorsichtig einer Schlämmung unterwirft. Die ungeschmeidigen Metalle bleiben hierbei als metallisch-glänzendes Pulver, die geschmeidigen als breitgedrückte Stückchen und Flitterchen zurück.

IV. Prüfung auf Platindraht.

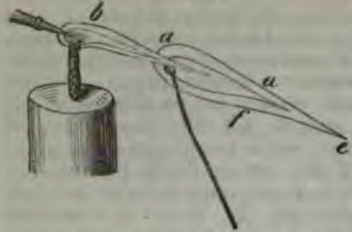
§ 447. Die Prüfung auf dem Platindrahte wird, wie schon erwähnt, stens nur mit Substanzen vorgenommen, von denen durch vorangegan- Versuche bereits ermittelt ist, dass sie keine leicht reducirbaren Me- enthalten, und zwar: Prüfung auf Platindraht.

1) mit der zu prüfenden Substanz allein, um zunächst Ver- e auf Färbung der äusseren Löthrohrflamme [illegible]llen, indem man

dass Oehr des Platindrahtes durch Eintauchen in destillirte

Prüfung auf Platindraht allein.

Fig. 166.



feuchtet, darauf in die fein ge stanz taucht, so dass etwas haften bleibt, und dieses d wirkung der äussersten Spitz Flamme aussetzt (Fig. 166). verlängert sich hierbei bed breiter und nimmt die For Dieser Theil aber ist es, w gewisse Substanzen bestimmt annimmt, die man am deutl nimmt, wenn man bei Anstellung des Versuches dem einfalle Lichte den Rücken zukehrt. — Diese Färbungen sind:

Dabei vorkommende Flammenfärbungen.

Gelb. Natron und dessen Salze, wenn sie auf Platindraht in blauen Flamme geschmolzen werden, besitzen die Eigenschaft, die zu vergrössern und dieselbe intensiv röthlichgelb zu färben. — Ei Menge anderer Salze, deren Basen die äussere Flamme ebenfalls, intensiv, färben, wie Natron, hebt diese Eigenschaft nicht auf.

Violett. Kali, so wie die meisten seiner Salze (borsaures saures Kali ausgenommen), wenn sie auf Platindraht in der Spi Flamme geschmolzen werden, färben die äussere Flamme deutli jedoch einem solchen Salze nur eine äusserst geringe Menge ein beigemischt, so wird diese Reaction insoweit verändert, dass ma Nähe der Probe noch recht deutlich eine schwachviolette Färbun kann, weiter entfernt sich jedoch eine intensiv röthlichgelbe Färb zeigt. Beträgt die Beimischung eines Natronsalzes schon einige P die Reaction auf Kali schon ganz aufgehoben, indem dann nur ein Färbung wahrgenommen werden kann. Durch die Gegenwart e geringen Menge eines Lithionsalzes wird die Reaction auf Kali drückt.

Rothe Färbung der Flamme.

Roth. Es giebt drei Körper, welche der äusseren Flamme rothe Farbe ertheilen, nämlich Lithion, Strontian und Kalk. — dessen Salze, wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Fl zen werden, färben die äussere Flamme schön und stark carminroth färbt Chlorlithium. Beträchtliche Beimengungen von Kalisalzen v Färbung nicht, sie bekommt dadurch höchstens einen Schein in's Vi sind schon kleine Mengen von Natronsalzen im Stande, die carmi in eine gelblichrothe umzuändern. — Strontiansalze, besonders auf Platindraht in der blauen Flamme geschmolzen, bringen sogleic rothe Färbung in der äusseren Flamme hervor. Manche Stron kohlensaures und schwefelsaures Strontian) färben, wenn sie in d Spitze der blauen Flamme ausgesetzt werden, die äussere Flamme A gelblich, später aber carminroth. Die Gegenwart von Baryt he des Strontians auf. — Kalksalze, namentlich Chlorcalcium, fä Flamme roth, jedoch nicht so intensiv wie Chlorstrontium. Die Kalkspathe und dichten Kalksteine bringen Anfangs eine schwach bung in der äusseren Flamme hervor, später aber, wenn die K fernt ist, tritt eine rothe Färbung ein, aber weniger intensiv a sauren Strontian. Die Gegenwart von Baryt hebt die Reaction Flussspath färbt, während er schmilzt, die äussere Flamme eb reiner Kalkspath. Gyps bewirkt Anfangs nur eine schwache gel später aber eine wenig intensiv rothe. Phosphorsaurer und borsa gen keine rothe, sondern eine grüne Färbung hervor.

Grün. Es giebt 6 Körper, welche in der äusseren Löthrohrfla Färbung verursachen, nämlich Baryt, Molybdänsäure, Kupferoxyd, Phosphorsäure und Borsäure. Baryt: Chlorbaryum auf Platindrah der blauen Flamme flüssig erhalten, bewirkt in der äusseren Flan

Färbung, die Anfangs nur blassgrün erscheint, später aber intensiv gelblichgrün wird. Die Färbung findet am schönsten statt, wenn man nur sehr wenig von dem Salze, wodurch eine intensive Erhitzung möglich wird, zur Probe verwendet. Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt färben, wenn sie in der Pincette mit der Spitze der blauen Flamme stark erhitzt werden, die äussere Flamme ebenfalls gelblichgrün, jedoch nicht ganz so intensiv wie Chlorbaryum. Durch die Gegenwart von Kalk wird die Reaction nicht aufgehoben. — Molybdänsäure oder auch Molybdänoxyd, auf dem Platindraht mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt, färben die äussere Flamme gelblichgrün, ganz ähnlich wie Baryt. Erhitzt man von einem dünnen Blättchen des natürlichen Schwefelmolybdäns, welches man mit der Pincette festhält, die eine scharfe Kante mit der Spitze der blauen Flamme, so wird, ohne dass eine Schmelzung erfolgt, die äussere von sich bildender Molybdänsäure sogleich gelblichgrün gefärbt. — Kupferoxyd, sowohl für sich, als auch in Verbindung mit einigen Säuren, die selbst keine Färbung verursachen, bringt in der äusseren Flamme eine smaragdgrüne Färbung hervor, z. B. kohlensaures, essigsaures, salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd, ebenso das Kupferiodür. Bromkupfer dagegen färbt grünlichblau und Chlorkupfer intensiv azurblau. Phosphorsaures Kupferoxyd färbt nicht, wohl aber das arsensaure und kieselsaure Kupferoxyd in den natürlich vorkommenden Verbindungen. — Phosphorsäure und phosphorsaure Salze bringen theils für sich, theils mit Schwefelsäure befeuchtet, eine blaugrüne Färbung in der äusseren Löthrohrflamme hervor. Diese von Fuchs angegebene Reaction ist so sicher, dass man bei gehöriger Vorsicht noch sehr kleine Mengen von Phosphorsäure in Mineralkörpern entdecken kann, wenn man solche im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure befeuchtet, die teigige Masse in das Oehr des Platindrahtes streicht und mit der Spitze der blauen Löthrohrflamme erhitzt. Enthalten die Salze Wasser, so muss man dasselbe erst auf der Kohle durch Glühen oder Schmelzen einer kleinen Probe mit Hilfe der Löthrohrflamme entfernen, hierauf diese entwässerte Probe pulvern, mit Schwefelsäure befeuchten und auf Platindraht der blauen Löthrohrflamme aussetzen. Enthält die Verbindung Natron, so wird während der Zeit, wo durch Einwirkung der Schwefelsäure die gebundene Phosphorsäure frei wird, die äussere Flamme zwar ganz deutlich blaugrün gefärbt, später aber erfolgt eine röthlichgelbe Farbe vom Natron. Da die bläulichgrüne Färbung bisweilen nur kurze Zeit dauert, so muss man, sowie man die Probe der Spitze der blauen Flamme nähert, sogleich beobachten, ob die äussere Flamme bläulichgrün gefärbt wird oder nicht. Phosphorsaures Bleioxyd, auch das im Mineralreiche vorkommende, färbt für sich den äusseren Saum der von Bleioxyd blau gefärbten Flamme ausdauernd grün. Borsäure färbt, wenn sie in dem Oehr des Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme geschmolzen wird, die äussere Flamme hoch gelblichgrün. Ist jedoch die Säure nicht frei von Natron, so entsteht in der äusseren Flamme eine grüne Farbe, die mit mehr oder weniger Gelb gemischt ist. Borax bringt für sich allein keine grüne, sondern eine gelbe Färbung hervor. Wird dieses Salz aber nach dem Schmelzen, um das Wasser zu entfernen, pulverisirt, mit Schwefelsäure befeuchtet und dann der Spitze der blauen Flamme ausgesetzt, so erfolgt auf kurze Zeit eine intensiv grüne Färbung, welche aber bald in Gelb sich umändert, sobald keine freie Schwefelsäure mehr vorhanden. Die Borsäure enthaltenden Mineralien, wenn sie im feingepulverten Zustande, mit Schwefelsäure befeuchtet, in dem Oehre des Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt werden, verursachen fast alle eine grüne Färbung der äusseren Flamme; natürlich muss man, bevor man auf Borsäure schliesst, von der Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugt sein und umgekehrt. Eine andere, von Turner angegebene Methode, vor dem Löthrohre die Borsäure in den borsauren Salzen zu entdecken, besteht in Folgendem: Die Probe wird im gepulverten Zustande mit 3—4 Th. von einem aus 1 Th. Flussspath und $4\frac{1}{2}$ Th. zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengesetzten Flusse gemengt, die Mischung mit etwas Wasser zu einem Teige angerührt und dieser in das Oehr eines Platindrahtes gestrichen und dann innerhalb der blauen Flamme zusammengeschmolzen. Während des Schmelzens der Masse färbt sich die äussere Flamme rund herum durch sich verflüchtigendes Fluorbor blass gelblichgrün.

Grüne Färbung der Flamme.

Blau. Es giebt mehrere Körper, welche, wenn sie mit der blauen Flamme erhitzt oder geschmolzen werden, die äussere Flamme blau färben. Einige Arsenverbindungen, namentlich Arsenmetall, arsenige Säure, Arsensäuresalze, wenn

... grüne Färbung der Flamme hervorbringen, und Arsen...
... äussere Flamme blau, wenn sie mit der Spitze der inneren be...
... verbindungen färben auf gleiche Weise die Löthrohrfla...
... immer intensiv, als die Arsenverbindungen. Bleive...
... der Bleibeschlag auf Kohle, ertheilen der äusseren Flam...
... Färbung, ebenso Selen und Selenverbindungen und C...
... Tellurverbindungen geben eine blaugrüne, Bro...
... blaue.

2) Unter Zuziehung von Soda (wasserleerem ko... Natron). Man schmilzt zunächst eine Perle von Soda auf ... des Platindrahtes, fügt dann dazu eine geringe Menge von ... enden Körper, indem man die Sodaperle etwas benetzt und ... die gepulverte Substanz berührt, und schmilzt hierauf von Ne... dem man zunächst die äussere und darauf die innere Flam... Probe richtet und beobachtet, welche Färbungen der Perle ... wechselnd zum Vorschein kommen. — Besonders sind es ... und Chrom und auch wohl schwefelsaure Salze, welche man ... Wege zu erkennen sucht.

Mangan. Wird von irgend einer Manganverbindung eine kl... einer auf dem Oehre des Platindrahtes geschmolzenen Sodaperle ... Perle darauf im Oxydationsfeuer umgeschmolzen, so erscheint dies... Erkalten durch Bildung von mangansaurem Natron blaugrün ge... ductionsfeuer verschwindet die Reaction.

Chrom. Chromverbindungen färben in der äusseren Fla... durch Bildung von chromsaurem Natron gelb; wird die gelbe ... ductionsfeuer behandelt, so erscheint sie nach dem Erkalten gr...

Schwefelsaure Salze. In Salzen, deren Basen keine ... flüssen hervorbringen, lässt sich bei Anwendung von Soda und ... die Schwefelsäure auch auf die Weise auffinden, dass man sich ... Soda und Kieselsäure (feingepulvertem Bergkrystall) eine Gla... nach der Behandlung im Reductionsfeuer, zum Beweise der ... terialien, farblos erscheinen muss, hierauf diese Glasperle mit ein... des zu prüfenden Salzes im Reductionsfeuer zusammenschmilzt ... mit welcher Farbe das Glas erkaltet. Die Schwefelsäure wir... reducirt, es bildet sich Schwefelnatrium und dieses verursacht ... gelbe bis dunkelrothe Farbe, je nachdem der Gehalt an Sch... oder bedeutend ist.

3) Mit Zuziehung von Borax. Man schmilzt auf ... des Platindrahtes eine Perle von Borax, welche nach der Abk... kommen durchsichtig und farblos erscheinen muss, fügt dann ... Weise, wie im Vorhergehenden unter 2) angegeben, zunächs... geringe Menge von der zu prüfenden Substanz hinzu, schmilzt ... um, indem man successiv die äussere und die innere Flamme a... einwirken lässt, und beobachtet die hierbei zum Vorschein ... Färbungen der Perle. Besonders sind es Eisen, Mangan, Kob... Uran, Kupfer, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Chrom, welche ... artige charakteristische Reactionen zeigen.

Eisenverbindungen. Das Glas wird im Oxydationsfeuer von ... gen Zusatze warm gelb, kalt farblos; von einem grösseren Zusatz ... und unter der Abkühlung gelb, und von einem noch grösseren Z... dunkelroth und nach dem Erkalten dunkelgelb. Im Reductionsfe... Glas bouteillengrün, bei Zusatz von etwas Zinn vitriolgrün.

Manganverbindungen. Im Oxydationsfeuer erscheint das ... violett, kalt roth mit einem Stich ins Violette. Ein starker Zusatz b...

hervor, welches ganz schwarz aussieht, platt gedrückt aber durchsichtig ist. Im Reductionsfeuer wird gefärbtes Glas ganz farblos; ist es sehr dunkel, so geschieht die Reduction am leichtesten durch Zusatz von etwas Zinn.

Prüfung auf Platindraht mit Borax.

Kobaltverbindungen färben im Oxydations- und Reductionsfeuer sehr intensiv blau.

Nickelverbindungen. Ein geringer Zusatz giebt in der äusseren Flamme ein Glas, das in der Wärme violett und nach der Abkühlung blassrothbraun, von einem grösseren Zusatze in der Wärme dunkelviolett und nach der Abkühlung rothbraun erscheint. Ein Zusatz von salpetersaurem Kali verändert die Farbe ins Blaue oder Purpurfarbene (Unterschied von Eisen). In der inneren Flamme wird das Glas grau und trübe oder ganz undurchsichtig von fein zertheiltem metallischen Nickel. War die Nickelverbindung kobalthaltig, so kommt nur die blaue Farbe des Kobaltglases zum Vorschein, da Kobaltoxyd weder durch die Reductionsflamme allein, noch auch durch einen Zusatz von Zinn reducirt wird.

Uranverbindungen verhalten sich im Oxydations- und Reductionsfeuer dem Eisen ähnlich, doch sind die Farben etwas heller.

Kupferverbindungen. Ein geringer Zusatz giebt im Oxydationsfeuer ein Glas, das in der Wärme grün ist und unter der Abkühlung blau wird. Von einem grossen Zusatz ist das Glas in der Wärme so dunkelgrün, dass es undurchsichtig erscheint, unter der Abkühlung aber wird es durchsichtig und grünlichblau. Im Reductionsfeuer wird das Glas bei einer gewissen Sättigung bald farblos, aber im Augenblicke des Gestehens nimmt es eine rothe Farbe an und wird undurchsichtig. Diese Reaction geht besonders bei einem Zusatze von Zinn leicht vor sich.

Wolframsäure wird vom Boraxglase im Oxydationsfeuer leicht zur farblosen Perle gelöst. Bei einem grossen Zusatze ist das Glas warm gelb, bei noch grösserem Zusatze wird es unter der Abkühlung emailartig. Im Reductionsfeuer wird bei einem geringen Zusatze das Glas nicht verändert, bei einem grösseren wird es gelb, bei einem noch grösseren in der Wärme dunkelgelb und unter der Abkühlung gelblichbraun.

Molybdänsäure wird zum klaren Glase gelöst, das von einem grossen Zusatze in der Wärme gelb und nach dem Erkalten farblos, von einem noch grösseren Zusatze in der Wärme dunkelgelb und beim Erkalten opalartig wird. Ein noch grösserer Zusatz giebt in der Wärme dunkelrothes und nach dem Erkalten emailbläulichgrünes Glas. Im Reductionsfeuer wird das in der äusseren Flamme behandelte Glas bei nicht zu grossem Zusatze braun und bei einem grösseren ganz undurchsichtig.

Vanadinsäure wird zu klarem Glase gelöst, das von einem geringen Zusatze farblos und von einem grösseren gelb ist. Im Reductionsfeuer verändert sich das gelbe Glas so, dass es noch heiss bräunlich erscheint und unter Abkühlung schön grasgrün wird.

Chromoxyd. Von einem geringen Zusatze erscheint das Glas im Oxydationsfeuer warm gelb, kalt gelbgrün; von einem grösseren Zusatze warm dunkelroth, unter der Abkühlung gelb, und wenn es kalt ist, schön grün. Im Reductionsfeuer erscheint das wenig gesättigte Glas warm und kalt schön grün. Von einem grösseren Zusatze ist es rein smaragdgrün. Ein Zusatz von Zinn bringt keine Veränderung hervor.

mit Phosphorsalz.

4) Mit Zuziehung von Phosphorsalz. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Probe von Phosphorsalz, was wegen der Leichtflüssigkeit des Phosphorsalzes weniger leicht ist, als bei Anwendung von Borax. Man erhitzt zunächst das Oehr des Drahtes bis zum Glühen, bringt dasselbe zuerst mit einem kleinen Korne von dem Salze in Berührung, welches sogleich hängen bleibt, und schmilzt dieses an; darauf berührt man ein grösseres Korn und schmilzt auch dieses zu Glas und fährt in der Weise noch einige Male fort, bis man eine Perle von hinreichendem Umfange erhalten hat, oder man verfährt, wie S. 719 angegeben. Auf die Phosphorsalzperle bringt man nun eine kleine Probe von der zu prü-

fenden Substanz und verfährt damit, wie bei Anwendung
Es sind auch hier die obengenannten Metalloxyde, um der
durch die verschiedenen Färbungen, die sie der Phosphorsal
äusseren und inneren Flamme ertheilen, es sich handelt. D
Phosphorsalz auch zur Erkennung der Kieselsäure, und in V
Kupferoxyd zur Erkennung der Chlorverbindungen benutzt.

Prüfung auf Platindraht mit Phosphorsalz.

Eisenverbindungen. Das Glas wird im Oxydationsfeuer
wissen Zusatze gelblichroth, unter der Abkühlung aber zuerst ge
lich und endlich farblos; von einem grösseren Zusatze warm du
Abkühlung braunroth, dann schmutzig-grün, und wenn es ganz kalt ist
Die Farben verschwinden unter der Abkühlung weit eher als im
Reductionsfeuer scheint bei einem geringen Zusatze das Glas nic
werden, bei einem grösseren erscheint es in der Wärme roth und
Abkühlung gelb, dann grünlich und nach völligem Erkalten röthli
wird das Glas beim Erkalten grün und zuletzt farblos.

Manganverbindungen geben im Oxydationsfeuer bei klein
violettes, bei grossem Zusatze ein so dunkles Glas, dass es un
scheint. Hält das Glas sehr wenig Mangan aufgelöst, so dass es fa
so wird durch Zusatz von etwas Salpeter die Farbe hervorgel
ductionsfeuer wird das gefärbte Glas sogleich farblos.

Kobaltverbindungen verhalten sich mit Phosphorsalz
Borax, nur ist die Färbung weniger intensiv.

Nickelverbindungen werden im Oxydationsfeuer zu ei
Glase aufgelöst, das unter der Abkühlung gelb wird. Von einem
satz erscheint das Glas in der Wärme braunroth und nach dem Er
gelb. Im Reductionsfeuer tritt keine Veränderung ein, durch ei
Zinn wird aber das Nickel nach einer Weile reducirt und die Farb

Uranverbindungen werden im Oxydationsfeuer zum klare
gelöst, dessen Farbe unter der Abkühlung gelbgrün wird. In der
wird das Glas schön grün und unter der Abkühlung noch schöner

Kupferverbindungen verhalten sich mit Phosphorsalz wi

Wolframsäure ist im Oxydationsfeuer zum klaren Glase l
bei starker Sättigung in der Wärme gelb erscheint. Im Reductio
Glas rein blau. Enthält die Wolframsäure Eisen, so wird das
Abkühlung braunroth, durch Zinn aber blau oder grün, wenn
sehr bedeutend ist.

Molybdänsäure ist im Oxydationsfeuer zum klaren Glase l
einem mässigen Zusatze in der Wärme gelbgrün ist und unter der
nahe farblos wird. Im Reductionsfeuer wird das Glas ganz du
grün gefärbt, bekommt aber nach der Abkühlung eine schöne gr

Vanadinsäure und Chromoxyd verhalten sich mit Phosph
so wie mit Borax.

Kieselsäure. Die Kieselsäure wird durch Phosphorsalz nic
Verbindungen mit Basen werden aber beim Schmelzen mit Phosp
die Basen werden aufgelöst, während die abgeschiedene Kieselsäur
durchsichtige Masse in der Perle schwimmt. Man kann sie besse
lange das Glas noch heiss ist, als nach dem Erkalten, besonders
von der Art sind, dass sie nach ihrer Auflösung in Phosphorsal
Erkalten opalisirendes Glas geben, wie z. B. Blei-, Zink- und Ca

Chlormetalle. Ueber die Anwendung einer mit Kupfero
Phosphorsalzperle zur Erkennung von Chlormetallen ist bereits S.
derliche angeführt.

Prüfungen auf Platindraht mit Kobaltsolution.

5) Mit Zuziehung von salpetersaurem Kobalt
Anwendung dieses Reagens ist auf weisse Substanzen beschr
nen man durch vorgängige Versuche auf der Kohle erkannt
keine leicht reducirbaren Metalle enthalten. Um den Versu

bringt man einen Tropfen von dem verdünnten Reagens auf eine Glasplatte, fügt etwas von der fraglichen Substanz zu, so dass eine breiige Mischung entsteht, welche man mit dem Oehre des Platindrahtes aufnimmt und nun der äusseren Flamme aussetzt. Die Probe giebt: Prüfungen auf Platindraht mit Kobaltsolution.

ein blaues Glas mit den alkalischen Phosphorsäure-, Borsäure- und Kieselsäure-Salzen;

eine nicht geschmolzene blaue Masse mit der Thonerde und mehreren ihrer Verbindungen;

eine schön grün gefärbte Masse mit Zinkoxyd und mehreren seiner Verbindungen (der grüne Körper ist sogenanntes Zink- oder Rinmann's Grün);

eine grünlichblaue Masse mit Zinnoxyd;

eine hellfleischrothe Masse mit Talkerde und mehreren ihrer Verbindungen;

eine grauschwarze Masse mit der Strontian- und Kalkerde.

C. Chemische qualitative Analyse auf nassem Wege.

§ 448. Die hydrochemische Prüfung beginnt zunächst damit, dass man die fragliche Substanz, falls dieselbe fest ist, in den flüssigen Zustand überzuführen sucht, indem man sie der successiven Einwirkung bestimmter flüssiger Auflösungsmittel (Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Königswasser) aussetzt, die Erscheinungen, welche sich hierbei kundgeben, genau beobachtet und berücksichtigt, und die gewonnene Lösung nun successiv oder portionenweise mit bestimmten, zunächst allgemeinen und dann speciellen Reagentien prüft. Man bezeichnet nämlich ein Reagens als ein allgemeines, wenn es auf eine ganze Gruppe von Stoffen hinweist (z. B. Chlor- und Schwefelwasserstoff), als ein specielles, wenn es zur Erkennung bestimmter einzelner Körper, deren mögliches Vorhandensein durch das erstere nachgewiesen, dient (z. B. Blutlaugensalz). Bei der Untersuchung von möglicherweise aus mehreren Bestand- oder Gemengtheilen bestehenden Substanzen darf jedoch die Anwendung der Reagentien, besonders der allgemeinen, keine willkürliche oder ordnungslose sein. Sie muss vielmehr, um sicher und schnell nicht nur über die Anwesenheit, sondern auch über die Abwesenheit bestimmter Stoffe und Verbindungen entscheiden zu können, in einer bestimmten Reihenfolge, welcher das Verhalten der Körper gegen gewisse allgemeine Reagentien zu Grunde liegt, geschehen. Eine solche wissenschaftlich berechnete Nacheinanderfolge allgemeiner und besonderer Reagentien behufs der Ermittelung der häufiger vorkommenden Bestandtheile unbekannter Zusammensetzungen oder Mischungen ist folgende: Prüfung auf nassem Wege.

I. Prüfung mit Wasser.

Das Wasser muss destillirtes Wasser, folglich neutral, geruch-, geschmack- und farblos sein, beim Erhitzen auf Platinblech ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen verdunsten und eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid ungetrübt lassen.

§ 449. 1) Der Körper ist fest. Wenn aus dem äussern Ansehen des festen Körpers nicht unmittelbar dessen Unlöslichkeit in Wasser hervorgeht (wie z. B. bei metallischen Substanzen), so muss, um ihn be- Behandlung mit Wasser.

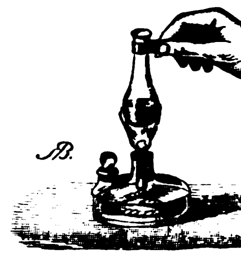
Behandlung mit Wasser.

hufs der hydrochemischen Prüfung in den flüssigen Zustand ü
zunächst sein Verhalten zum Wasser geprüft werden, und zwa
der Weise:

Fig. 167.



Fig. 168.



Man erwärmt in einem kleinen Kolben (Fig. 168) oder
ten Reagircylinder (Fig. 167) 10—20 C.-C. Wasser bis zum Si
man mittelst eines mehrfach zusammengelegten Papierstreifen
chen senkrecht, den Cylinder aber schräg und unter zuweilige
über die Weingeistflamme hält, mit der Vorsicht, den Docht
nicht zu berühren, fügt dann von der fein zerriebenen Subst
messerspitzeweise hinzu bis zu etwa dem Betrage von 0,5—1
unterhält das Sieden einige Minuten hindurch, falls nicht etw
sung schnell vor sich geht.

a) Der Körper hat sich nicht gelöst, wenigstens nicht v
— Man filtrirt die Abkochung und lässt etwas davon auf dem
verdunsten.

α) Es bleibt nichts oder doch nur ein höchst unbedeu
flug zurück. Der Körper gehört zu den in Wasser un
muss in anderer Weise, wie weiter unten angegeben, behand

β) Es bleibt etwas zurück. Man wiederholt den Versu
maassen: Man erwärmt in gleicher Weise 20—25 C.-C. Wa
Sieden, fügt dann dazu eine Messerspitze voll (höchstens
von dem fein zerriebenen Körper und unterhält das Siede
Weile.

αα) Die Lösung ist nicht vollständig geschehen.
Körper ist in solchem Falle sehr wahrscheinlich gemengt
Wasser löslichen und einem unlöslichen, oder er gehö
welche durch Wasser in einen aufgelöst werdenden und e
bleibenden Theil zerlegt werden (z. B. gewisse Quecksilbe
und Antimonverbindungen, worüber zunächst das Erhit
Löthrohr auf der Kohle schnell Auskunft giebt). Man m
Falle den Körper wiederholt mit Wasser auskochen, so l
ses noch etwas Merkliches aufnimmt, und mit dieser w
sung weiter verfahren, wie unter II. angegeben, den ungel
aber wie einen in Wasser unlöslichen Körper behandeln.

ββ) Die Lösung hat ohne erheblichen Rückstand
den. Der fragliche Körper gehört somit zu den in kalt
sem Wasser zwar wenig, aber doch vollständig lösliche
(z. B. Gyps). Man bereitet sich eine möglichst concentri
davon, indem man in die siedende Flüssigkeit so lange
prüfenden Substanz in kleinen Portionen einträgt, als sol
gelöst zu werden scheinen. Ist dieses nicht mehr der F

die Flüssigkeit klar filtrirt und mit dem Filtrate weiter, wie unter II. angegeben, verfahren, wobei man bei Beurtheilung der Reactionen den geringen Gehalt der Flüssigkeit an aufgelöster Substanz nicht ausser Acht lässt. Behandlung mit Wasser.

b) Der Körper löst sich vollständig oder doch ohne erheblichen Rückstand. Man filtrirt noch siedend heiss und beobachtet dabei:

α) ob aus der Auflösung beim Erkalten ein Theil des Aufgelösten krystallinisch sich abscheidet. In solchem Falle gehört der fragliche Körper zu den in heissem Wasser verhältnissmässig reichlich, in kaltem Wasser weniger reichlich löslichen Substanzen (z. B. Chlorblei, saures weinsaures Kali, Sauerkleesalz, Benzoësäure);

β) ob sich beim Erkalten nichts abscheidet, was auf einen in kaltem Wasser verhältnissmässig reichlich löslichen Körper hinweist.

2) Der Körper ist eine Flüssigkeit. Man giesst etwas davon in einen Probirkelch und fügt allmälig die 10—20fache Menge Wasser zu.

a) Es findet eine reichliche weisse Trübung statt. Man hat eine von den Metalllösungen vor sich, welche beim Verdünnen mit Wasser sich trüben, in Folge stattfindender Zersetzung (z. B. Chlorantimon in Chlorwasserstoffsäure, Wismuthoxyd in Salpetersäure), oder weil die betreffende Verbindung in concentrirter Säure reichlich, in verdünnter wenig löslich ist (z. B. Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure). Eine solche Flüssigkeit wird entweder unmittelbar speciell (a) auf die genannten Substanzen geprüft, oder behufs weiterer Untersuchung mit Wasser verdünnt, bis keine weitere Trübung stattfindet, darauf filtrirt, der Inhalt des Filters und das Filtrat selbst einzeln untersucht.

(a) Der Antimonniederschlag verschwindet beim Zusatze von Weinsäurelösung, die weinsaure Mischung wird nun durch Schwefelwasserstoffwasser orangeroth gefällt.

Der Wismuthniederschlag verschwindet nicht durch Weinsäure, wohl aber bei allmäligem Zusatze von Salzsäure; die salzsaure Mischung wird beim Verdünnen mit vielem Wasser abermals weiss getrübt, bei nachherigem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser aber schwarz.

Der Kupferniederschlag ist in Salmiakgeist mit blauer Farbe, deren Tiefe allmälig zunimmt, löslich.

b) Es findet keine Trübung statt. Man fährt in der Untersuchung fort, wie unter II. angegeben, wobei zu bemerken, dass durch das Nichtgetrübtwerden die Anwesenheit der vorgenannten Metalle keineswegès ausgeschlossen ist.

A. Der Körper ist in Wasser löslich.

Aufsuchung der basischen Bestandtheile.

II. Prüfung mit Reagenspapieren.

§ 450. Man prüft das Verhalten der unter I. gewonnenen oder ursprünglich vorhandenen Lösung oder Flüssigkeit gegen blaues und rothes Lackmuspapier. Prüfung mit Reagenspapieren.

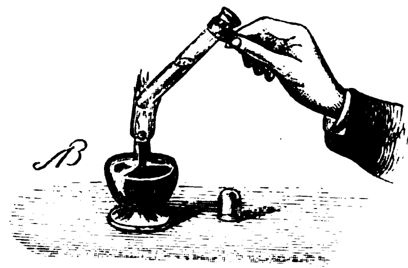
a) Die Lösung ist neutral, d. h. sie lässt sowohl blaues, als auch rothes Lackmuspapier unverändert. Dies ist mit den normalen Verbindungen der alkalischen Basen mit den meisten Säuren (ausgenommen Phosphor-, Bor- und Kohlensäure und die Metallsäuren) der Fall und schliesst natürlicherweise Alles aus, was nur mit einer sauren (z. B. freie Säuren, die Mehrzahl der sauren Salze, Wismuthlösung), oder mit einer alkalischen Flüssigkeit (z. B. freie und kohlensaure Alkalien, Sulfosalze mit alkalischer Basis) verträglich ist.

b) Die Lösung reagirt alkalisch, d. h. sie verändert das rothe Papier in blau. — Dies ist mit den säurefreien Alkalien und alkalischen Erden und den

Behandlung mit Wasser.

hufs der hydrochemischen Prüfung in den flüssig… zunächst sein Verhalten zum Wasser geprüft we… der Weise:

Fig. 167.



…rstoffsäur…

Man erwärmt in einem … ten Reagircylinder (Fig. 167) … man mittelst eines mehrfach … chen senkrecht, den Cylind… über die Weingeistflamme … nicht zu berühren, fügt … messerspitzeweise hinzu … unterhält das Sieden … sung schnell vor sich …

a) Der Körper h… — Man filtrirt d… verdunsten.

α) Es bleib… flug zu … muss in …

β) Es b… maa… Sied… vo… W…

…Zwecken die o… … 1,124 25 % re… …zuführen, giesst … …lzu weiten kurzen … …glichen Lösung hinz… …as Gemisch.



In Fällen, wo … fung Gasentwickel… eine nähere Prüf… wünschenswerth, … Ausführung des V… bei dargestellte kl… (Fig. 169) benutzen. … nächst etwas rei… das Kölbchen, setzt … Trichterröhre und … rohre versehenen … sel auf und trägt … die zu prüfende F… die Trichterröhre ei…

a) Es findet s… Kälte unter … brausen die … eines Gases … jedoch keine … auffallender … sitzt, und … der Mündung … ses gehalten … des Spähnch… …kwasser geleitet dieses trüb… …en Alkali zu thun, und zwar:

… …bar durch den Geruch, besonder… … vorhanden, durch die vollständige … … Platinblech.

… … durch Weinsäurelösung und, wenn a… … Löthrohrflamme.

… …bar durch die gelbe Farbe der Löthr…

… …rin ein kohlensaures Alkali enth… … es kann darin, wofern sie beim E…

trübt bleibt, einige seltene Fälle*) ausgenommen, gleichzeitig kein anderes basisches Oxyd enthalten sein, welches durch kohlensaures Alkali fällbar ist. Ob das vorhandene kohlensaure Kali oder Natron gleichzeitig säurefreies Alkali enthält, kann mittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, ob es zweifach-kohlensaures Alkali ist, durch Bittersalzlösung erforscht werden.

Silberlösung wird durch einfach-kohlensaures Alkali rein weiss gefällt; ist aber auch säurefreies Alkali vorhanden, so erscheint der Niederschlag mehr oder weniger schwärzlichgrau. Bittersalzlösung wird durch einfach-kohlensaures Alkali weiss gefällt; zweifach-kohlensaures Alkali fällt nicht.

Die Entwickelung von Kohlensäure kann übrigens ausnahmsweise auch von einem cyansauren Salze herrühren, dessen Säure im Momente des Freiwerdens in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt (vgl. § 193). — Die Cyansäuresalze sind mehrentheils in Wasser löslich (ausgenommen das Quecksilberoxydul-, Blei-, Kupfer- und Silberoxydsalz); mit verkohltem Weinstein in einem kleinen Porcellantiegel geglüht, liefern sie im Rückstande Cyankalium, welches mit Wasser ausgezogen und durch Berlinerblaubildung erkannt werden kann.

Erkennung der Schwefelalkalimetalle.

b) Es findet schon in der Kälte die Entwickelung von durch den Geruch leicht erkenntlichem Schwefelwasserstoffgas statt — man hat es mit irgend einem alkalischen Schwefelmetalle, oder irgend einem Schwefelsalze mit alkalischer Basis zu thun, und zwar einem

einfach geschwefelten Alkalimetalle: Die Auflösung ist farblos, entwickelt beim Zusammenbringen mit der Säure Schwefelwasserstoffgas, ohne gleichzeitigen Niederschlag, und veranlasst in der Auflösung von Manganchlorür einen blassröthlichen Niederschlag ohne gleichzeitige Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, z. B.

$$KS + MnCl + Aq. = KCl + MnS + Aq.$$

alkalischen Sulfhydrate: die Auflösung ist farblos, entwickelt beim Zusammenbringen mit der Säure Schwefelwasserstoff ohne gleichzeitigen Niederschlag, bringt in Manganchlorürlösung einen blassröthlichen Niederschlag hervor und gleichzeitig entweicht Schwefelwasserstoffgas, z. B.

$$KS, HS + MnCl + Aq. = KCl + MnS + HS + Aq.$$

Erkennung der alkalischen Schwefelsalze.

höher geschwefelten Alkalimetalle: die Auflösung ist gelb, entwickelt beim Zusammenbringen mit der Säure Schwefelwasserstoffgas unter gleichzeitiger Fällung von milchweissem Schwefel;

alkalischen Schwefelantimonsalz: die Auflösung ist farblos oder gelb und wird durch die Säure orangegelb gefällt;

alkalischen Schwefelarsensalz: die Auflösung ist farblos oder gelb und giebt gleichzeitig mit der Schwefelwasserstoffgasentwickelung einen gelben Niederschlag, welcher in Salzsäure unlöslich ist;

alkalischen Schwefelzinnsalz: das Verhalten ist wie bei dem vorhergehenden, nur dass der Niederschlag schmutziggelb, auch durch erwärmte Salzsäure zersetzt wird;

alkalischen Schwefelmolybdänsalz: die Flüssigkeit ist roth, und der Niederschlag schwarzbraun oder dunkelroth.

Eine Flüssigkeit, welche ein alkalisches Schwefelmetall oder alkalisches Schwefelsalz enthält, reagirt alkalisch und kann nicht wohl ein Metall enthalten, welches aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar ist (Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Uran), es sei denn, dass gleichzeitig ein Cyanalkalimetall vorhanden wäre, durch

*) So können z. B. Eisen-, Chrom- und Kupferoxyd, ebenso auch Thonerde bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Stoffe, ebenso Nickel, Kobalt, Zink und manche andere basische Metalle bei Gegenwart eines Cyanalkalimetall[illegible] wohl in einer kohlensaures Alkali enthaltenden Flüssigkeit enthalten sein.

Prüfung mit Reagenspapieren.

Verbindungen der erste… …etalle gleichzeitig mit S
den Metallsäuren und … …keit sich vorfinden könn
Reaction nur charakte… …en, so die Cyanverbindun
Alkalien und für di… … und Kupfers (vgl. unten).

…ch Kohlensäuregas auftrete

c) Die Lösung rea… …n Kalkwasser einströmen (Fi
— dies geschieht … allein nicht getrübt wird, w
und gewissen a… … gemengt ist.
(z. B. Alaun…
ist aber di… …rausen statt, aber doch b
welche … …t beim Aufkochen die Entw
reagirend… …ach brennendem Schwefel
… Dieses deutet auf die Anwesenheit

d) Die … …weteligsauren oder endlich eines Un
nach …
Vo…

Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure.

…wefeligsauren Salzen sind im ne
…r in Wasser löslich, und zwar zu einer s
…ssigkeit, welche Kali, Natron und Am
…ten. Sie veranlassen beim Zusammenbring
… schon in der Kälte sogleich eine Entwicke
… ohne dass gleichzeitig Trübung eintrit
…ösung wird dadurch weiss gefällt; der Niede
…ilberoxyd, ist in einem Uebermaasse des
…slich; durch Kochen wird aus dieser Auflösun
…edergeschlagen. — Ausser durch den Geruch
…äure auch noch auf andere Weise wahrgenomm
… man hält nahe an die Mündung des Cylinders
…erdünnte Lösung von iodsaurem Kali getauchten
… dasselbe färbt sich durch Ausscheidung von I
… der salzsäurehaltigen Mischung etwas metallis
…ickelt sich bei Vorhandensein von schwefeliger S
…stoffgas auch Schwefelwasserstoffgas, dessen kleins
… an die Mündung des Cylinders gehaltenen, in Bleiw
…pierstreifens erkannt werden kann. Man kann dann
…s Probirglas mittelst eines durchbohrten Kautschucks
…eimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbindet,
…wärmen entwickelnde Gas in durch etwas Kali alka
…eiwasser, oder in eine mit einigen Tropfen Salmiak
…erdünnte Lösung von Nitro-Natrium-Eisencyanid leiten,
…ie kleinste Spur von Schwefelwasserstoff erkannt wird

Die unterschwefeligsauren Salze sind mit wen
in Wasser löslich; beim Zusammenbringen mit Chlorwas
schieht die Entwickelung von schwefeliger Säure allmäl
tig entsteht eine weisse Trübung, welche durch abgesch
verursacht wird, der, nachdem er sich abgelagert, imm
ist. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd
löste unterschwefeligsaure Alkalien sogleich einen weis
(unterschwefeligsaures Silberoxyd), welcher bald gelb,
endlich schwarz (Schwefelsilber) wird. Der weisse Nie
einem Uebermaass von dem unterschwefeligsauren Alka
letzteres sogleich zugefügt wird. Die Flüssigkeit enthä
pelsalz von unterschwefeligsaurem Silberoxyd und unters
Alkali. Setzt man zu derselben eine Säure hinzu, so
Flüssigkeit sehr verdünnt ist, Anfangs zwar keine Fäl
nach einiger Zeit aber bildet sich ein weisslicher Nieder
seine Farbe verändert und endlich, besonders schnell du
schwarzes Schwefelsilber sich verwandelt. Durch diese
unterschwefeligsauren Salze können in anderen, durch si
Salzen auch die kleinsten Spuren derselben nachgewies
S. 455). Weniger leicht ist die Nachweisung eines unters
Salzes in der Auflösung eines Schwefelalkalimetalles. M

chen Fällen, wenn die Auflösung concentrirt ist, dieselbe mit starkem Weingeiste vermischen, den Niederschlag, worin das etwa vorhanden gewesene unterschwefeligsaure Alkali enthalten ist, auf ein Filter sammeln, mit rectificirtem Weingeist auswaschen und dann prüfen. Ist die Lösung verdünnt, so kann das aufgelöste Schwefelmetall durch eine Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd zersetzt werden, worauf dann die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure sauer gemacht und sogleich mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd geprüft wird. — Die unterschwefeligsauren Salze haben übrigens in ihren Reactionen viele Aehnlichkeit mit den Salzen der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure. Auch diese entwickeln, mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, schwefelige Säure unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel, beides jedoch erst nach längerer Zeit, besonders bei verdünnten Lösungen, oder beim Erwärmen (vgl. S. 706).

Die **Unterschwefelsäuresalze** sind in Wasser löslich, lassen daher, bei sonstiger Reinheit, die Auflösung der salpetersauren Silberoxydlösung unverändert. Mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, veranlassen sie erst beim Aufkochen die Entwickelung von schwefeliger Säure ohne Fällung von Schwefel. Die aufgekochte Flüssigkeit enthält nun Schwefelsäure. Dieses letztere Verhalten kann benutzt werden, um auch sehr kleine Mengen von Unterschwefelsäuresalzen in Flüssigkeiten nachzuweisen. Man macht die Lösung des fraglichen Salzes durch einen Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure sauer, fügt dann aufgelöstes Chlorbaryum hinzu, filtrirt, wenn hierdurch eine Trübung bewirkt worden, und erhitzt nun das klare Filtrat bis zum Kochen — bei Anwesenheit von Unterschwefelsäure entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. — Trocken in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, geben die unterschwefelsauren Salze schwefelige Säure aus und es bleibt ein neutrales schwefelsaures Salz zurück.

Erkennung der Unterschwefelsäuresalze.

Es entwickelt sich sogleich oder erst beim Erwärmen der Geruch nach Chlor, und ein Streifen Stärkepapieres, welcher in sehr verdünnte Iodkaliumlösung getaucht worden, färbt sich blau, sobald er nahe an die Mündung des Probircylinders gehalten wird — man hat es mit einem unterchlorigsauren, chlorsauren, iod- oder bromsauren und wohl auch chromsauren, mangansauren oder übermangansauren (vgl. unten e, f und g) Salze zu thun.

der unterchlorigsauren,

Die **unterchlorigsauren Salze**, gewöhnlich mit Chlormetall und überschüssiger Basis gemengt unter dem Namen **Bleichsalze** (z. B. der sogenannte Bleich- oder Chlorkalk) im Handel vorkommend, entwickeln beim Zusammenbringen mit der Säure sogleich Chlor, auch reagirt die Lösung alkalisch, bleicht allmälig das Lackmuspapier und veranlasst in einer Auflösung von Bleizucker einen Anfangs weissen, dann gelben Niederschlag.

chlorsauren

Die Auflösung der **chlorsauren Salze** färbt sich beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure gelb, besonders deutlich beim Erwärmen, und entwickelt gelbgrüne Dämpfe von Chlor und Chloroehlorsäure (Euchlor). Wässerige schwefelige Säure verändert nicht wahrnehmbar die Lösung der Chlorsäuresalze. Fügt man aber zur Lösung eines Chlorsäuresalzes so viel Indiglösung, als gerade zur Hervorbringung einer hellblauen Färbung erforderlich, und hierauf wässerige schwefelige Säure tropfenweis, so wird durch das freiwerdende Chlor die blaue Farbe schnell zerstört. Bromsäuresalze verhalten sich gleich, nicht aber iodsaure und salpetersaure Salze. — Die Lösung der Chlorsäuresalze wird durch Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösung nicht getrübt, wofern kein Chlormetall vorhanden ist.

und iodsauren Salze.

Die **iodsauren Salze** verhalten sich gegen Chlorwasserstoffsäure ähnlich, schwefelige Säure bringt aber eine braune Färbung und Fällung von Iod hervor, welch[illegible]ders deutlich mittelst Stärkekleister oder Chloroform erkannt w[illegible]en. (Ueber die Erkennung kleiner Spu-

Erkennung der iodsauren

ren von Iodsäuresalz in einem Iodalkalimetall, z. B.
S. 442.) — Auflösungen von Silberoxyd- und Quecksi
bringen in Auflösungen von iodsauren Alkalien weiss
hervor, welche Salpetersäure und Ammoniak gegenüber
alkalimetalle unter gleichen Verhältnissen veranlassten
sehr ähnlich, beim Erhitzen im trocknen Zustande aber g
sich verhalten. Iodsaures Silberoxyd giebt Iodsilber un
iodsaures Quecksilberoxydul giebt metallisches Quecksilb
iodid, welche aufsublimiren, und Sauerstoffgas.

und brom-sauren,

Die bromsauren Salze zeigen dasselbe Verhalten
Salze; wässerige schwefelige Säure färbt aber die Lösu
gen Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösung verhält
der bromsauren Alkalien der der iodsauren sehr ähnlich

der chrom-sauren,

e) Die Flüssigkeit ist citronengelb, färbt sich beim
Chlorwasserstoffsäure orange, oder sie ist ursprün
roth, erleidet in solchem Falle durch Chlorwas
zunächst keine Veränderung, färbt sich aber da
Fällen beim Zufügen von wenig Weingeist und Er
— man hat es mit einem Chromsäuresalze zu thun. Die
Lösung enthält keine Chromsäure mehr, sondern Chromchlori

mangan-sauren

f) Die Flüssigkeit ist dunkelgrün, färbt sich beim Zu
gen mit Chlorwasserstoffsäure vorübergehend r
dann farblos, besonders schnell beim Erwärmen —
gansaures Salz.

und über-mangan-sauren Salze.

g) Die Flüssigkeit ist schön carmoisinroth und wird
menbringen mit Chlorwasserstoffsäure bald farblo
schnell beim Erwärmen — es ist ein übermangansaures

h) Es entwickelt sich entweder α) unmittelbar beim Z
Lösung des fraglichen Körpers zu der Chlorwass
oder β) erst beim Erwärmen des Gemisches der
Cyanwasserstoffsäure.

Unzweifelhafter und gefahrlos kann man das Auftreten v
stoff zur Wahrnehmung bringen, wenn man mit Benutzung d
gestellten kleinen Vorrichtung die beim Erhitzen sich entwic
in mit etwas Kalilauge versetztem Wasser auffängt, zu diese
Eisenoxydoxydullösung, endlich, nach vorgängigem Schüttel
Uebermaass zusetzt — es wird Berlinerblau abgeschieden.

Erkennung der Cyan-metalle.

α) Die unmittelbare Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure
daher, dass man es mit einem in Wasser löslichen einfac
tall zu thun hat, welches mit dem Chlorwasserstoff zu
Cyanwasserstoff sich umsetzt (ein solches Verhalten zeig
fachen Cyanmetalle, welche ein Alkalimetall oder Quecksi
lage enthalten, und von denen die ersteren in wässerige
alkalisch reagiren und schon an und für sich nach Blausäu
dass der fragliche Körper ein aus einer Verbindung eine
talls mit einem Cyanschwermetall bestehendes Doppelt-Cya
ches zu denjenigen von diesen Körpern gehört, die sch
durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, wie z. B. Cy
Cyan-Nickel-Kalium, Cyan-Kupfer-Kalium u. a. Dass die fr
ein derartiges Doppelt-Cyanmetall ist, ist unzweifelhaft, w
mit der Entwickelung von Blausäure auch eine Trübung st
nämlich bei einigen von diesen Verbindungen durch die C
säure nur das Cyanalkalimetall zersetzt, das Cyanschwer
unzersetzt abgeschieden wird. Dies ist z. B. mit dem Cya
der Fall. Andere Doppelt-Cyanmetalle dagegen werden b
bringen mit einem Uebermaasse von Chlorwasserstoffsä
zersetzt, verhalten sich daher in dieser Beziehung einem
lichen einfachen Cyanmetall gleich, wie z. B. Cyan-Zink-Ka
Kupfer-Kalium. Wiederholt man aber den Versuch in der

zu der Lösung des Cyanmetalls allmälig verdünnte Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so zeigt es sich bald, ob der fragliche Körper ein einfaches oder ein Doppelt-Cyanmetall ist, denn im ersteren Falle entsteht niemals eine Fällung, wohl aber im letzteren, weil hier wegen der unzureichenden Menge Säure zunächst immer das Cyanalkalimetall zersetzt, das an und für sich unlösliche Cyanschwermetall aber abgeschieden wird, ausgenommen allerdings der Fall, wo dies an und für sich selbst in Wasser löslich ist (Cyanquecksilber).

β) Die Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure wird in dem Falle erst beim Kochen wahrnehmbar, wenn ein Doppelt-Cyanmetall vorliegt, das zu denjenigen von diesen Verbindungen gehört, deren Cyanschwermetalle mit Cyanwasserstoff eine Vereinigung eingehen, die erst in der Siedehitze unter Ausgabe von Cyanwasserstoff zersetzt wird. Zu dieser Art von Doppelt-Cyanmetallen gehören z. B. die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür und Eisencyanid, also das gelbe und das rothe Blutlaugensalz, deren Lösung daher beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure erst in der Hitze die Entwickelung von Blausäure wahrnehmen lässt, und zwar unter gleichzeitiger Bildung eines blauen Niederschlages von Eisencyanürcyanid (Berlinerblau). Völlige Gewissheit, dass man ein derartiges Cyaneisenalkalimetall vor sich hat, erlangt man aber jedenfalls, wenn man etwas von der Lösung zu einer Eisenoxyd-oxydullösung zufügt — es entsteht in jedem Falle ein tiefblauer Niederschlag Weil aber ein Cyaneisenalkalimetall nicht gleichzeitig mit einem Schwermetallsalz in Auflösung sich befinden kann, so geht aus der Anwesenheit eines ersteren natürlicherweise die Abwesenheit eines letzteren hervor. Erk der me

Von welcher Art übrigens das vorhandene Cyaneisenalkalimetall ist, ermittelt man am besten, indem man etwas von dem Körper auf Kohle mittelst des Löthrohres oder im offenen eisernen Löffel oder in einem flachen Schälchen von Eisenblech über der Weingeistlampe erhitzt, bis es zu Asche verglimmt ist, den Rückstand dann mit Wasser auszieht und filtrirt. Das Filtrat wird alkalisch reagiren, wenn der ursprüngliche Körper Kalium oder Natrium enthielt; es wird neutral sein, wenn es Calcium, Baryum, Strontium oder Magnesium war. Im letzteren Falle wird der vom Wasser nicht aufgenommene Rückstand mit Essigsäure aufbrausen und die eine oder die andere Erde an diese Säure abtreten, was dann leicht auf weiterem Wege näher ermittelt werden kann. — Noch leichter als durch Glühen im offenen Gefässe werden die Cyaneisenalkalimetalle oder die Cyanmetalle überhaupt, einfache und doppelte, durch Glühen mit Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniumoxyd zersetzt. Der Glührückstand wird dann behufs weiterer Untersuchung zunächst mit Wasser, darauf mit Salzsäure behandelt.

Wenn das Auftreten des Geruches nach Blausäure von Aufbrausen begleitet ist, so rührt letzteres sehr wahrscheinlich von Kohlensäure her. Indem man das sich entwickelnde Gas in Kalkwasser einströmen lässt (S. 736 Fig. 169) kann dies leicht constatirt werden. Dagegen kann in manchen Fällen das Auftreten von Blausäure durch die gleichzeitige Gegenwart eines Schwefelalkalimetalls leicht unwahrnehmbar gemacht werden in Folge des von diesem letzteren beim Zusammenkommen mit Salzsäure herrührenden Schwefelwasserstoffs. Man muss, um in solchem Falle die Blausäure wahrzunehmen, zunächst das Schwefelalkalimetall beseitigen, indem man die fragliche Flüssigkeit zunächst mit zu einer Milch zerrührtem kohlensauren Cadmiumoxyd digerirt, dann vom Schwefelcadmium abfiltrirt und das Filtrat dann mit Salzsäure in der angegebenen Weise prüft.

) **Beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung des fraglichen Körpers mit Chlorwasserstoffsäure entsteht bald oder allmälig ein weisser Niederschlag.**

Man wiederholt den Versuch, aber mit der Abänderung, dass man die Probe zunächst stark verdünnt und dann Chlorwasserstoffsäure zufügt. Erk des ba u.

α) Es findet nun keine Trübung statt — man hat es möglicherweise mit einem Salze zu thun, welches aus concentrirter Lösung durch Chlorwas-

Erkennung der iodsauren

wird, nicht aber aus verdü
neutralen kleesauren
kieselsauren Alkali,

sauren und weinsauren A
alkalisch, werden beim Erhitze
lensaures Salz verwandelt, w
war, dampfförmig entweicht,
Natron ist, und zwar bei den W

und brom- sauren,

wässerige Lösung beider wird
der Salzsäure durch Schwefelwass
in Gypslösung eine beim Zusatz vo
weisse Trübung hervor, die letztere n
Fällung des Eisenoxyds durch Alkali

der ch sau

Wasser löslichen kieselsauren Alka
Wasserglas im Handel vorkommend) reagiren
wird weder vor, noch nach dem Zusatz
durch Schwefelwasserstoff verändert; unve
säure zusammengebracht, entsteht ein gal
Niederschlag (Kieselsäurehydrat), welch
noch durch mehr Säure verschwindet. Bei
entsteht durch Salzsäure keine Fällung.

Die in Wasser auflöslichen Bleioxydsalze rea
sie werden bei starker Verdünnung der w
Chlorwasserstoffsäure nicht getrübt; der in nic
erzeugte Niederschlag (Chlorblei) löst sich bei
scheint jedoch beim Erkalten wieder und zwar kryst
durch Aetzammoniak nicht aufgenommen, ist aber in
Schwefelwasserstoff bringt in solcher Lösung eine s
hervor. — Es könnte übrigens ein bleiischer Niedersc
wasserstoffsäure auch aus schwefelsaurem Bleioxyd be
fragliche Gegenstand eine alkalisch reagirende Flüssigk
eine Auflösung von schwefelsaurem Bleioxyd in Kali-
sein könnte. In solchem Falle würde die Trübung
Verdünnen mit vielem Wasser nicht verschwinden. Is
lichkeit eines solchen Falles vorhanden, so verfährt
Ermittelung am sichersten, wenn man den Niederschlag
der Kohle mit Soda vor dem Löthrohre prüft, oder au
Lösung von reinem kohlensauren Natron kocht, und
ehung auf Schwefelsäure, den Rückstand auf Blei prüf

3. Es findet auch nach vorgängiger starker Verdünnung
Chlorwasserstoffsäure eine Trübung statt — man hat e
beroxyd- oder Quecksilberoxydulsalze oder mit a
Kali zu thun.

Die in Wasser löslichen Silberoxydsalze reagir
kann ein derartiges Salz auch in einer sauer oder alka
Flüssigkeit enthalten sein; die wässerige Lösung wird
serstoffsäure auch bei grösster Verdünnung gefällt,
(Chlorsilber) ist käsig-klumpig, in Salpetersäure unlösli
in Aetzammoniak, nicht in Aetzkali, wodurch dessen F
Graubraune verändert wird. Vgl. S. 676.

Die in Wasser löslichen Quecksilberoxydulsalz
Die wässerige Lösung wird auch im verdünntesten
Chlorwasserstoffsäure weiss getrübt. Der Niederschl
chlorür) ist in Salpetersäure unlöslich, ebenso in Aetz

*) Bei Gegenwart von sehr viel Chlorsilber kann vorhandenes Que
dieser Weise nicht erkannt werden, da es unter diesen Verhältnissen gl

[illegible]kali, wodurch jedoch die Farbe in Schwarz umgeändert wird. Zinnchlorürlösung bringt in der Lösung anfangs einen weissen, dann grauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) hervor. Vgl. S. 682.

Die Lösung des antimonsauren Kali's reagirt alkalisch; die stark verdünnte und durch Chlorwasserstoffsäure weiss getrübte Flüssigkeit wird durch mehr Salzsäure und ebenso durch Weinsäurelösung allmälig wieder klar und nun durch Schwefelwasserstoffgas orangegelb gefärbt.

IV. Prüfung durch Schwefelwasserstoff.

Welche Cautelen bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff zu beobachten sind.

§ 452. Wenn die Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff geprüft werden soll, eine solche ist, worin Chlorwasserstoff irgend welche von den im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen veranlasste, so muss, bevor die weitere Prüfung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen wird, die Wirkung des Chlorwasserstoffs auf die Flüssigkeit jedenfalls erschöpft werden, d. h. es müssen die darin enthaltenen, durch Chlorwasserstoff zerlegbaren und abscheidbaren Stoffe durch Behandlung mit einem Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure vollständig zerlegt und die resultirenden Producte dann durch Aufkochen oder Filtriren oder durch Beides beseitigt werden. Aber auch in dem Falle, dass die fragliche Lösung bei der Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure keinerlei Reaction erleidet, muss dieselbe vor dem Zusatze des Schwefelwasserstoffs mit Chlorwasserstoffsäure bis zur merklich sauren Reaction versetzt werden, es sei denn, dass dieselbe bereits eine erhebliche Menge einer freien Mineralsäure enthält, wo dann natürlicherweise eine Ansäuerung überflüssig ist. Sind nun alle erwähnten Bedingungen erfüllt, so wird zu einer Probe von der zu prüfenden Flüssigkeit allmälig gutes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt, bis nach dem Umschütteln der Mischung der Geruch nach Schwefelwasserstoff stark vorwaltet, und man beobachtet die hierbei bald oder erst beim Erwärmen eintretenden Erscheinungen.

a) Es entsteht weder sogleich, noch allmälig, noch auch nach bis zum Sieden des Gemisches gesteigertem Erwärmen eine Trübung oder Fällung — dann enthält die Lösung keinerlei durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare (Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin, Palladium) oder den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung des Schwefels zersetzende Substanz, von denen hier nach erschöpfter Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure höchstens noch Eisenoxyd oder Eisenchlorid vorhanden sein kann.

b) Es entsteht bald oder allmälig oder erst während des Erhitzens eine Trübung und ein Niederschlag, und zwar die Trübung oder der Niederschlag ist:

Erkennung von Eisenoxyd.

α) Weiss. Ein weisser Niederschlag kann unter den gegebenen Verhältnissen nur Schwefel sein und wird durch die Gegenwart von Eisenoxyd oder Eisenchlorid veranlasst, welche durch den Wasserstoff des Reagens zu Eisenoxydul oder Eisenchlorür reducirt werden. Durch eine specielle Prüfung einer kleinen Probe von der fraglichen Flüssigkeit mit gelbem Blutlaugensalz kann man sich näher hiervon überzeugen. Wenn nur eine beschränkte Menge freier Säure vorhanden und diese auch sehr verdünnt oder eine organische Säure ist, könnte der weisse Niederschlag auch Schwefelzink sein, würde daher nicht mehr zum Vorschein kommen, wenn die Prüfung nach vorgängigem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure wiederholt wird.

Chlorsilber in die ammoniakalische Lösung übergeht. Hat man daher Veranlassung, einen solchen Fall zu vermuthen, so geschieht die Prüfung auf Quecksilber am sichersten auf trocknen Wege durch Erhitzen des trocknen Chlormetalls mit Natronkalk im Kölbchen. Das Quecksilberchlorür wird reducirt und metallisches Quecksilber sublimirt auf.

Erkennung von Cadmium,

β) Gelb. Ein gelber Niederschlag, in saurer Lösung durch S
stoff hervorgebracht, kann durch die Gegenwart entweder v
Arsen oder Zinnoxyd und möglicher Weise von sel
veranlasst worden sein.

Der Schwefelcadmiumniederschlag entsteht
Kälte, ist feurig-citronengelb, in Aetzammoniak unlöslich
bar und löslich in etwas erwärmter Chlorwasserstoffsäure
ebenso in offic. verdünnter Schwefelsäure, kommt daher
denem grossen Ueberschusse an freier Säure nicht zum
Die salzsaure Cadmiumlösung wird durch Aetzammonial
ein Ueberschuss von Aetzammoniak hebt die Trübung w
kalilösung bringt in solcher Flüssigkeit abermals eine
hervor, welche durch mehr Kali nicht verschwindet, w
nachträglich noch wässerige Blausäure zugesetzt wird.
Lösung wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefela
mals gelb gefärbt.

Arsen,

Der Schwefelarsenniederschlag ist citronengell
niakflüssigkeit leicht zu einer wasserklaren Flüssigkeit l
Salzsäure unlöslich, beim Erhitzen auf einem Porcellansc
dig flüchtig, liefert, trocken mit einem Gemisch von Cyan
lensaurem Natron in einem Kölbchen erhitzt, ein metall
Ist der arsenikalische Körper in der fraglichen Flüssigkei
so entsteht der gelbe Niederschlag sofort; ist er Arse
sich die Flüssigkeit in der Kälte nicht oder erst nach
schneller aber beim Erwärmen, und zwar ist die Trübun
und wird erst allmälig gelb, wofern Schwefelwasserstof
den ist (vgl. S. 648).

Zinn und

Der Schwefelzinnniederschlag ist bräunlichgell
niakflüssigkeit zu einer allmälig sich aufklärenden Fl
wird aber durch eine Lösung von 2fach-kohlensaurem N
genommen; er ist beim Erhitzen auf einem Porcellansch
ständig flüchtig, liefert, trocken mit einem Gemisch aus
kohlensaurem Natron im Kölbchen erhitzt, kein metall
giebt aber, wenn er in gleicher Weise mittelst des Lö
Kohle erhitzt wird, Metallkörner, welche nach dem Erkal
sind. Sammelt man den Niederschlag in ein Filter, spült
dem man das Filter an der Spitze durchstochen, mit S
Probircylinder ein und erwärmt, so wird er unter Sch
entwickelung zersetzt und gelöst. Metallisches Zink bri
sung einen grauen Niederschlag (metallisches Zinn) hervo
Salzsäure zu Zinnchlorür gelöst wird, worauf nun Schw
dieser Lösung einen dunkelkaffeebraunen Niederschlag
anlasst.

Selen.

Der Selenniederschlag, ein Gemenge aus Selen
citronengelb, wird beim Erwärmen der Flüssigkeit fast ro
Aetzammoniak, noch durch Salzsäure gelöst, wohl aber
ammonium.

Prüfung eines gemengten gelben Niederschlags.

Fig. 170.



Wenn möglicherweise in dem durch Sch
veranlassten gelben Niederschlage die gen
metalle gleichzeitig enthalten sein könnten,
auf verschiedene Weise, so unter Anderem
sen, ermittelt werden.

1) Man sammelt den durch Schwefelwa
ten gelben Niederschlag in ein Filter, süss
Wasser, wozu etwas Schwefelwasserstoffw
worden, gut aus, durchsticht dann das Filte
stabe und spült endlich den Inhalt mittelst
(Fig. 170) in ein Digerirkölbchen ein, lässt abs
überstehende Wasser ab, übergiesst dann de

offic. verdünnter Schwefelsäure und digerirt eine kurze Weile — das Cadmium, wenn es vorhanden, geht als schwefelsaures Cadmiumoxyd in die Flüssigkeit über und kann in dem Filtrate durch Schwefelwasserstoffwasser erkannt werden; Schwefelzinn und Schwefelarsen bleiben zurück.

2) Man fügt zu dem in das Kölbchen zurückgebrachten Niederschlage, ohne vorher das Wasser abzugiessen, Salmiakgeist zu, leitet Schwefelwasserstoffgas ein und digerirt das Ganze eine kurze Weile in gelinder Wärme. Schwefelcadmium, wenn es vorhanden, bleibt ungelöst zurück, Schwefelarsen und Schwefelzinn gehen in die Lösung über. Diese wird, wenn etwas zurückgeblieben ist, klar filtrirt, das Filtrat in einem Becherglase im Wasserbade verdunsten gelassen und der Rückstand mit unverdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt — das Schwefelarsen bleibt ungelöst, während das Schwefelzinn zu Zinnchlorid aufgelöst wird und aus der Lösung mittelst Zinks metallisch niedergeschlagen werden kann. Das Arsen in dem ungelösten Rückstande nachzuweisen, unterliegt keiner Schwierigkeit (vgl. S. 640). Wird zu Zinnchloridlösung verdünnte Aetzkaliflüssigkeit in Uebermaass zugefügt, so wird der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst, wird aber zu dieser Lösung viel Salmiaklösung zugefügt, so wird alles Zinn als Zinnoxydhydrat gefällt. Die nach einiger Zeit klar filtrirte Flüssigkeit erleidet nun beim Zusatze einer ammoniakalischen Bittersalzlösung keine Fällung, wohl aber, wenn gleichzeitig in der alkalischen Zinnoxydlösung Arsensäure vorhanden war.

γ) Orangeroth. Ein orangerother Niederschlag giebt stets das Vorhandensein von Antimon zu erkennen, da dieses das einzige Metall ist, welches auf nassem Wege ein dauernd orangeroth gefärbtes Schwefelmetall liefert. (Eine vorübergehende, d. h. bei weiterem Zusatze von Schwefelwasserstoff wieder verschwindende und in milchweiss übergehende, orangerothe Färbung deutet auf Iodsäure).

Der Schwefelantimonniederschlag ist in mässig erwärmter offic. Chlorwasserstoffsäure leicht löslich und kann hierdurch von etwa vorhandenem Schwefelarsen getrennt werden, oder man löst den Niederschlag in Schwefelkaliumflüssigkeit auf, fügt dann einen grossen Ueberschuss von wässeriger schwefeliger Säure zu, digerirt das Gemenge einige Zeit im Wasserbade und kocht dann, bis alle schwefelige Säure verjagt ist. Das Arsen ist nun als arsenige Säure in die Flüssigkeit übergegangen, und kann darin aufgesucht werden (vgl. S. 642). Etwa vorhandenes Schwefelcadmium kann durch Digestion mit offic. verdünnter Schwefelsäure zersetzt und als schwefelsaures Cadmiumoxyd ausgezogen werden, oder man zersetzt und löst das Ganze durch Salzsäure auf, versetzt mit Salmiakgeist in Ueberschuss und leitet nun Schwefelwasserstoffgas ein, oder versetzt mit Schwefelammonium. Das Schwefelantimon bleibt gelöst, das Schwefelcadmium fällt nieder. Soll auch noch Zinn aufgesucht werden, so wird die vorstehende alkalische Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure gefällt, der Niederschlag in heisser Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Zinkstabe digerirt, wodurch Antimon und Zinn, wenn sie vorhanden, reducirt und gefällt werden. Das metallische Pulver wird bei Ausschluss der Luft mit Salzsäure digerirt, welche das Zinn löst, das Antimon aber ungelöst zurücklässt. Die Lösung wird hierauf mit Schwefelwasserstoff geprüft, welcher, wenn Zinn in die Lösung übergegangen, einen kaffeebraunen Niederschlag veranlasst. — Ferner, wird eine zinnhaltige Lösung von Chlorantimon in Salzsäure mit etwas Wasser verdünnt und, wenn dadurch eine Trübung entstanden sein sollte, offic. Salzsäure bis zur Aufklärung zugefügt, in diese Mischung darauf ein eingerolltes Platinblech und innerhalb dieses letztern ein Streifen Zinkblech gelegt, so werden beide Metalle reducirt und bilden einen Ueberzug auf dem Platin, welcher, je nach der Menge des Zinns, braun- oder grauschwarz erscheint. Wird nun das Platinblech herausgenommen, mit Wasser abgespült und mit offic. Salzsäure in mässiger Wärme digerirt, so wird nur das Zinn gelöst, während das Antimon unverändert zurückbleibt, mittelst Salzsäure aber, welcher ein wenig Iod zugefügt worden, ebenfalls gelöst werden kann (vgl. S. 609). In ersterer Lösung bringt nun Schwefelwasserstoffwasser einen kaffeebraunen, in letzterer einen orangerothen Niederschlag hervor. — Wenn die salzsaure Antimonlösung gleichzeitig Arsen enthält, so wird dieses [illegible] eben beschriebenen Prüfung mit Anwendung eines Platinblechs theil[illegible]asserstoffgas, theils als Metall in Gestalt eines schwarzen Pulvers a[illegible] nicht aber auf das

Erkennung von Antimon.

Platin) abgeschieden (vergl. Fresenius in Zeitschrift für analyt
S. 444).

Prüfung eines gemengten orangerothen Niederschlages.

Ein anderes Verfahren, um in einem orangerothen Niedersch
zeitige Anwesenheit von Antimon, Zinn und Arsen zu ermitteln,
die verschiedene Löslichkeit der Verbindungen, welche die höchs
stufen dieser Metalle mit Natron eingehen, und wird folgendermaa

Der Niederschlag wird in ein Filter gesammelt, wohl ausges
mit der 4fachen Menge einer Mischung aus reinem wasserleeren k
tron und salpetersauren Natron gemischt und das Gemenge in k
in einen glühenden Silbertiegel eingetragen. Nachdem die Rea
wird der Tiegel noch eine Zeitlang erhitzt und der Inhalt hier
oder mittelst eines Spatels herausgenommen. Nach dem Erkalten
gepulvert, mit kaltem Wasser behandelt, dann absetzen gelassen
keit filtrirt. In dem Filtrat ist das Arsen als arsensaures Natron
es zu erkennen, wird die Flüssigkeit bis zur sehr geringen saur
verdünnter Salpetersäure versetzt, darauf aufgelöstes salpetersa
und endlich sehr stark verdünnter Salmiakgeist mit grosser Behut
den Ueberschuss zu vermeiden, zugefügt — bei Anwesenheit von
steht eine ziegelrothe Trübung.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag, welche
Natron enthält und nebenbei auch zinnsaures Natron enthalten kan
holt mit einem Gemische aus gleichen Volumtheilen Weingeist und
süsst, mit verdünnter Natronlauge gekocht, darauf mit einem
Weingeist versetzt und das Gemisch zum Klären hingestellt. Man
Das Filtrat enthält alles zinnsaure Natron gelöst, das antimonsaur
gelöst zurückgeblieben. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salz
macht und hierauf mit Schwefelwasserstoff geprüft. Der ungel
wird mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung in gleicher Wei
wasserstoff behandelt. Die erste Prüfung giebt, wenn Zinn vorha
ben, die zweite, bei Gegenwart von Antimon, einen gelbrothen Ni

---

Prüfung eines braunen Niederschlages.

δ) Kaffeebraun. Ein dunkelkaffeebrauner Niederschlag ze
densein von Zinnoxydul (Zinnchlorür) an, dessen Lösung,
derweitigen färbenden Stoffe vorhanden sind, farblos ist u
an dem Verhalten gegen Auflösungen von Quecksilberchl
chlorid erkannt werden kann. Wird nämlich von einer mi
setzten Zinnchlorürlösung allmälig zu einer Auflösung v
chlorid zugefügt, so entsteht zunächst eine weisse Trübun
von Quecksilberchlorür; wird von der Zinnlösung mehr zu
allmälig der weisse Niederschlag grauschwarz durch Aussc
tallischem Quecksilber, welches besonders dann leicht e
kann, wenn man Salzsäure zusetzt und erwärmt. In einer
sung von Goldchlorid bringt Zinnchlorürlösung eine meh
reine purpurne oder braunrothe Färbung hervor (vgl. S. 6
schliesst das gleichzeitige Vorhandensein von edlen Metall
Silber, Gold, Platin u. s. w.) aus. Ob übrigens der brau
ausschliesslich durch die Anwesenheit von Zinn veranlasst
man leicht, wenn man zu einer Probe von der, überschü
enthaltenden, Flüssigkeit etwas aufgelöstes chlorsaures K
Mischung sodann bis zum Verschwinden allen Chlorgeruc
hierauf von Neuem mit gutem Schwefelwasserstoffwass
Niederschlag muss nun rein gelb erscheinen, weil durch d
handlung das Zinnchlorür in Zinnchlorid übergeführt word

ε) Schwarzbraun oder schwarz. Ein schwarzbrauner
Niederschlag wird erfolgen, wenn eines oder mehrere v
nannten Metallen vorhanden sind: Platin, Palladium, Gold,
silber, Blei, Wismuth. Die Lösung der vier ersteren Metall
der drei letzteren ist farblos.

Die **Platinlösung** ist gelbroth gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser anfangs nur unbedeutend gebräunt, und erst nach längerer Zeit entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelplatin, der, wenn er sich gesenkt hat, schwarz erscheint. Das Schwefelplatin ist in viel gelbem Schwefelammonium löslich, in Cyanammonium (Ammoniak und Blausäure), Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, wird beim Erhitzen in offenem Platintiegel zu metallischem Platin reducirt. Durch Zinnchlorürlösung wird die Platinchloridlösung in Folge theilweiser Reduction zu Chlorür tief braunroth gefärbt, doch entsteht kein Niederschlag. Iodkaliumlösung färbt die Platinchloridlösung auch bei grosser Verdünnung braunroth und bewirkt, wenn ein Ueberschuss des Reagens vermieden wird, einen ähnlichen Niederschlag. Salmiaklösung veranlasst einen krystallinischen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid oder sogenanntem Platinsalmiak. Erkennung von Platin,

Die **Palladiumlösung**, Palladiumoxydul oder Chlorür enthaltend, ist braunroth, wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz gefällt. Der Niederschlag, Schwefelpalladium, ist in Schwefelammonium und in Cyanammonium (Ammoniak und Blausäure) nicht löslich, wird von erwärmter Salpetersäure zersetzt und aufgenommen, beim Erhitzen an der Luft zu basisch-schwefelsaurem Palladiumoxydul oxydirt. — Zinnchlorürlösung bringt in der Palladiumlösung einen schwarzen metallischen Niederschlag hervor, während die überstehende Flüssigkeit schön dunkelgrün gefärbt erscheint. Iodkaliumlösung fällt die Lösung auch bei grosser Verdünnung schwarz; der Niederschlag, Palladiumiodür, ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zum Theil mit dunkelbrauner Farbe löslich. Cyanquecksilber veranlasst einen Niederschlag von Palladiumcyanür (vgl. S. 706). Salmiaklösung veranlasst keine Fällung. Palladium,

Die **Goldlösung** (Goldchlorid) ist goldgelb gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz gefällt; der Niederschlag, Schwefelgold, ist in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, leicht löslich in gelbem Schwefelammonium und in Cyanammonium (Ammoniak und Blausäure), wird beim Erhitzen an der Luft zu metallischem Gold reducirt. Verdünnte Zinnchlorürlösung ruft in der Goldchloridlösung die unter *δ* erwähnte Reaction hervor. Eisenvitriollösung schlägt daraus metallisches Gold nieder in Gestalt eines braunen Pulvers (vergl. S. 661), ebenso auch schwefelige Säure (nämlich $AuCl^3 + 3SO^2 + 3HO = 3SO^3 + 3HCl + Au$). In Betreff der verschiedenen Wirkung des Schwefelwasserstoffs in der Kälte und in der Wärme vgl. S. 662. Gold

Die **Kupferlösung**, Kupferoxyd oder Chlorid enthaltend, ist, wenn nicht sehr verdünnt, blau oder grün gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser, auch bei Vorhandensein von viel freier Säure, sogleich dunkelbraun oder schwarz gefällt; der Niederschlag, Schwefelkupfer, ist in Cyanammonium (Ammoniak und Blausäure) löslich, von Schwefelammonium wird er nur in geringer Menge, von Schwefelkaliumlösung gar nicht aufgenommen; mit offic. Salpetersäure erwärmt, wird er leicht zersetzt und das Kupfer geht als salpetersaures Kupferoxyd in die Lösung über. Diese letztere Lösung, ebenso die ursprüngliche Kupferlösung, wird auch bei grosser Verdünnung durch Salmiakgeist blau gefärbt und durch gelbes Blutlaugensalz rothbraun gefärbt und gefällt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit noch anderer Metalle, deren Lösung durch Salmiakgeist gefällt wird, ist die blaue Färbung durch Salmiakgeist besonders nach der Filtration deutlich wahrnehmbar; wird das blaue Filtrat zunächst mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und darauf mit einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz geprüft, so kommt nun auch die erwähnte Reaction deutlich zum Vorschein. Bei etwaiger Anwesenheit von Eisenoxydul in der unmittelbar auf Kupfer zu prüfenden Flüssigkeit muss ersteres vor der Fällung mit Salmiakgeist in Oxyd übergeführt werden (entweder durch Versetzen mit gutem Chlorwasser bis zum Vorherrschen des Geruches, oder durch Erhitzen mit Salzsäure und einem Zusatze von chlorsaurem Kali bis zur Austreibung allen über- und Kupfer.

schüssigen Chlors), weil Eisenoxydul durch Salmiakgeist
dig ausgefällt wird, wohl aber Eisenoxyd.

Erkennung von Quecksilber.

Die Quecksilberlösung, nach dem Zusatze von C
säure stets Chlorid enthaltend, ist bei Abwesenheit an
Metalle farblos, wird bei allmäligem Zusatze von Schw
wasser nicht sogleich schwarz, sondern anfangs weiss, da
Zusatze schmutzig-weiss, rothbraun und endlich schwarz
682). Der schwarze Niederschlag, Schwefelquecksilber, is
nium (Ammoniak und Blausäure), ebenso in gelbem Sch
unlöslich. Wird aber zu letzterer Mischung tropfenweise
Aetznatronlösung zugesetzt, so geht das Schwefelquecksil
lische Lösung über (etwa beigemengtes Schwefelblei od
muth bleiben zurück). Wird in die alkalische Lösung
stoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, so scheidet sich
quecksilber von Neuem aus (vgl. S. 682). Mit einem Ueber
oder Natronkalk gemengt in einem Kölbchen oder schma
der erhitzt, liefert es ein Sublimat von metallischem Q
schwarze Schwefelquecksilberniederschlag wird weder
noch durch offic. Salpetersäure in der Wärme zersetzt,
gleichzeitige Anwendung beider Säuren (Königswasser) o
säure unter allmäligem Zusatze einer Lösung von chlorsa
Quecksilber geht in beiden Fällen in die Lösung über, u
wie die ursprüngliche mit Salzsäure versetzte quecksilber
keit, bietet Zinnchlorür und, blankem Kupfer gegenüber,
silberchloridlösung charakterisirenden Reactionen dar (v

von Blei

Die Bleilösung ist bei Abwesenheit anderweitiger
stanzen farblos, hat, wenn der Bleigehalt nicht sehr klei
der Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure eine weisse Trüb
beim Zusatz von vielem Wasser verschwand; sie enthä
in der Form von Chlorid, wird durch viel Schwefelwasser
schwarz, durch Schwefelsäure weiss gefällt. Der letzt
(schwefelsaures Bleioxyd) ist in Chlorwasserstoffsäure und
keit löslich; die alkalische Flüssigkeit wird durch Sch
wasser ebenfalls schwarz, durch Cyanwasserstoff in hin
weiss gefällt; der letztere Niederschlag ist Cyanblei, we
kalium keine lösliche Verbindung eingeht. — Der sch
bleiniederschlag wird durch Salpetersäure in der Wärme
löst, doch entsteht dabei stets etwas schwefelsaures Bleio

und Wismuth.

Eine Wismuthlösung ist dadurch speciell charakt
wofern nicht allzuviel freie Säure vorhanden ist, beim
Wasser oder einer verdünnten Auflösung von Chlorna
trübt wird; der Niederschlag wird bei allmäligem Zus
wasserstoffsäure wieder gelöst, erscheint aber beim Ve
Wasser entweder sogleich oder nach kurzer Weile wieder
Schwefelwismuthniederschlag wird durch Salpetersäure
zersetzt und gelöst. Aetzammoniak bringt in der Lösu
Niederschlag hervor. Lässt man diesen Niederschlag
dann die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst hiera
sung von kohlensaurem Natron, fügt ein wenig Milchz
digerirt die Mischung im Wasserbade, so wird metallis
Gestalt eines schwarzen Pulvers abgeschieden.

Prüfung eines gemengten Niederschlages.

Wenn der fragliche Körper eine gemengte Substanz ist, so
durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung erhaltenen sc
schlage gleichzeitig mehrere von den genannten Schwefelmetallen
noch in der überstehenden Flüssigkeit anderweitige, durch Schwef
saurer Lösung nicht fällbare Stoffe enthalten sein. Um dieses zu
schafft man sich zunächst eine grössere Menge von diesem Nied
man eine angemessene Menge von der mit Salzsäure versetzte
Schwefelwasserstoffgas ausfällt. Man sammelt den Niederschlag in
ihn darauf durch wiederholtes Uebergiessen mit verdünntem Sch

wasser gut aus und spült endlich den Inhalt des Filters, nachdem man letzteres n der äussersten Spitze mittelst eines Glasstabes durchstochen hat, mit der Spritzflasche in ein Digerirkölbchen ab. Die trübe Mischung wird durch etwas Kalilösung alkalisch gemacht, Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, das Ganze eine Zeitlang in gelinder Wärme digerirt und darauf von Neuem auf ein Filter gegeben. Im Filtrate *a* sind die sauren Schwefelmetalle (Schwefelarsen, -antimon, -zinn, -gold und -platin) enthalten, wenn solche in dem durch Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit bewirkten Niederschlage sich vorfanden, in dem ungelösten Rückstande *b* dagegen befinden sich die basischen Schwefelmetalle.

Prüfung eines durch Schwefelwasserstoff erzeugten gemengten Niederschlages.

Das Filtrat *a* wird mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Der entstehende Niederschlag ist nun entweder

weiss: dann besteht derselbe nur aus Schwefel, und es ist keines von den genannten sauren Schwefelmetallen vorhanden, oder

gelb: es kann Schwefelarsen oder Schwefelzinn sein (vgl. S. 744), oder

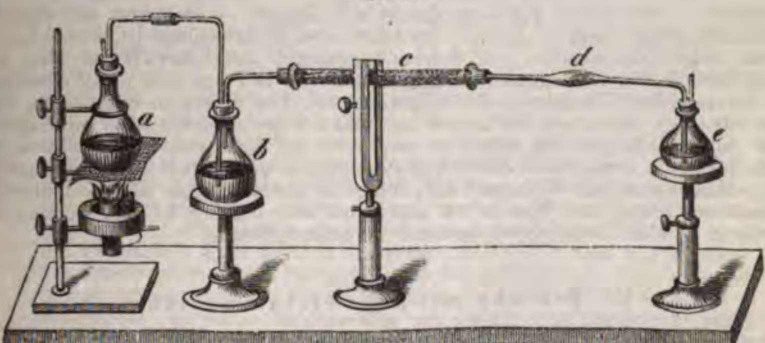
orange: Schwefelantimon (vgl. S. 745), oder endlich

schwarz: Schwefelplatin oder Schwefelgold.

Der schwarze Schwefelplatin- und Schwefelgoldniederschlag hinterlassen beim Glühen an der Luft in einem offenen Porcellantiegel der eine metallisches Platin, der andere metallisches Gold. Man behandelt den Rückstand mit Königswasser, verdünnt die Lösung mit etwas Wasser, filtrirt, lässt in einem Becherglase verdunsten, nimmt dann den Rückstand mit wenig Wasser auf und fügt Salmiaklösung zu — bei Anwesenheit von Platin entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag (Platinsalmiak). Die von diesem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul geprüft — vorhandenes Gold giebt sich hierbei durch die Bildung eines braunen Niederschlages (metallisches Gold) zu erkennen.

Hat man Veranlassung, zu vermuthen, dass in dem schwarzen Niederschlage auch das eine oder das andere oder auch mehrere von den mit gelber und orangerother Farbe fällbaren Schwefelmetallen enthalten sein können, so kann die nähere Prüfung folgendermaassen ausgeführt werden: Der Niederschlag wird gesammelt, ausgesüsst, darauf auf das Sorgfältigste getrocknet und dann in den mit *d* bezeichneten Theil des Apparates (Fig. 171) ge-

Fig. 171.



than. Diese Röhre steht zunächst mit dem Chlorcalciumrohre *c*, durch dieses mit dem, concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Waschgefässe *b* und dieses endlich mit dem Kolben *a*, worin eine chlorentwickelnde Mischung enthalten, in Verbindung, während auf der andern Seite der senkrechte Schenkel in ein etwas Wasser enthaltendes Kölbchen *e* ausmündet. Nachdem der Apparat vollständig zusammengesetzt worden, lässt man ihn zu ständig mit

Prüfung eines durch Schwefelwasserstoff erzeugten, gemengten Niederschlages.

Chlorgas sich anfüllen, erwärmt dann die Kugel *d* anfangs sch mälig stärker und endlich bis zum Glühen, während fortda darüberströmt. Schwefelarsen, Schwefelzinn, Schwefelantimon handen sind, werden hierbei in Chlorverbindungen verwandelt destilliren und vom Wasser aufgenommen werden, während C reducirt in der Kugel zurückbleiben und nach dem Erkalten mit sers aufgelöst werden können. Mit der Lösung wird, wie im angegeben, verfahren. Der Inhalt des Kölbchens, worin neb und Schwefelsäure die überdestillirten flüchtigen Chlormetalle wird zur Austreibung des freien Chlors erwärmt, darauf mit ein von gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt — ein soglei blassgelber Niederschlag deutet auf Zinn, ein orangerother a erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen der ungetrübt schung eintretender citrongelber Niederschlag auf Arsen. Ue Prüfung eines orangerothen Niederschlages auf etwa beigeme zinn und Schwefelarsen vgl. S. 745.

Der Rückstand *b* wird nach vollständiger Aussüssung mit Schw wasser, und nachdem man hierauf das Filter am äussersten Ende mit durchstochen hat, mittelst der Spritzflasche von Neuem in das zurückgebracht, absetzen gelassen, darauf die überstehende Flüssig und nun mit der dreifachen Menge Wasser verdünnte Schwefels Man digerirt eine Zeitlang im Wasserbade, filtrirt ab und prüft Schwefelwasserstoffwasser auf Cadmium. Der Rückstand im Filte mit frisch ausgekochtem Wasser und darauf mit Schwefelwasser gesüsst, bis das Abfliessende auf Lackmuspapier nicht mehr sau durchsticht hierauf das Filter, spült den Inhalt mit Hilfe der Spri Setzkölbchen zurück, lässt absetzen, giesst das Ueberstehende sovie giesst dann offic. Salpetersäure zu und digerirt längere Zeit im Wasse absetzen, filtrirt ab, giesst von Neuem offic. Salpetersäure auf und verf hergehenden. Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelwismuth, wen sind, werden hierbei zersetzt und gehen als salpetersaure Oxyde in die Schwefelquecksilber, wenn es vorhanden, bleibt zurück. Man lässt d Flüssigkeit in einem Becherglase im Wasserbade verdunsten und ve Rückstand mit Wasser — eine weisse Trübung deutet auf Wismuth. wenn eine Trübung stattgefunden, und fügt zu der klaren Flüssi Schwefelsäure zu — eine weisse Trübung deutet auf Blei. Man filtrirt letztere Reaction eingetroffen, und übersättigt nun die saure Flüs miakgeist — eine blaue Färbung deutet auf Kupfer. — Der vo säure nicht aufgenommene Antheil des schwarzen Niederschlags ist wähnt, Schwefelquecksilber mit Schwefel gemengt (möglicher W ein Rückbleibsel der vorgenannten Schwefelmetalle in Folge von n lang fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure). Um dieses zu co giesst man den schwarzen Rückstand im Setzkölbchen, welcher no säure durchtränkt ist, mit Salzsäure und lässt im Wasserbade ei durch das etwa vorhandene Schwefelquecksilber in Quecksilberchl wird. Man nimmt mit Weingeist auf, filtrirt in ein Becherglas ab eintrocknen, nimmt mit Wasser ab und prüft nun letztere Lösu mit einem blanken Kupferblech und mit Zinnchlorürlösung.

V. Prüfung mit Schwefelammonium.

Schwefelammonium als Reagens.

§ 453. Das Schwefelammonium wird gewonnen, inder felwasserstoffgas in wässerigen Salmiakgeist bis zur Sättig wobei zunächst Ammonium-Sulfhydrat = AmS, HS entsteht, dem Producte wieder ebensoviel Ammoniak, als man anfan hinzufügt ($AmS, HS + NH^3 = 2 AmS$). Die Flüssigkeit ist aber in Berührung mit der Luft bald gelb, indem Ammon

Zweifach-Schwefelammonium entstehen, welchem letzteren die gelbe Farbe eigenthümlich ist. Weil aber das Zweifach-Schwefelammonium durch Säuren in Folge ausgefällten Schwefels weiss getrübt wird, was leicht zu Irrungen Veranlassung geben kann, so ist es bei qualitativen Prüfungen vorzuziehen, das Reagens *ex tempore* sich zu bereiten, indem man, wie nachstehend angegeben, verfährt:

Ein Theil von der Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff weder bald, noch beim Erhitzen irgend eine Fällung erlitt, oder welche, wenn eine Fällung stattgefunden, durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und von dem Niederschlage abfiltrirt worden, wird abermals mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, oder mit gutem Schwefelwasserstoffwasser vermischt und darauf Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zugefügt. Entsteht hierbei keinerlei Veränderung, so enthält die fragliche Flüssigkeit keine von den Verbindungen, welche durch Schwefelammonium zersetzbar sind (Chrom-, Aluminium-, Zink-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Uranverbindungen), und ausserdem, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit stark sauer reagirte, keine vermittelst einer freien Säure gelöste phosphorsaure, klee-, citron- oder weinsaure Salze mit alkalisch-erdiger Basis; gegenfalls entsteht eine Trübung und ein Niederschlag, und zwar:

a) bläulich- oder auch grünlichgrau. Dies deutet auf Chromoxyd, welches entweder als solches ursprünglich in der Lösung vorhanden war, oder erst durch die zersetzende Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf vorhanden gewesene Chromsäure gebildet worden ist. Das Eine wie das Andere setzt eine farbige Flüssigkeit voraus. (Die Fällung von Chromoxydhydrat findet übrigens nicht statt, wenn die chromhaltige Flüssigkeit gleichzeitig Weinsäure oder andere nicht flüchtige organische Substanzen enthält.)

Der Chromniederschlag ist Chromoxydhydrat, an dessen Bildung der Schwefelwasserstoff keinen Antheil hat, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man den Versuch ohne Mitanwendung des letzteren wiederholt. Der Niederschlag ist in Kalilauge zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit (α) löslich, welche bei anhaltendem Kochen (in einem Porcellanpfännchen) farblos wird unter Fällung des aufgelösten Chromoxyds. Etwa vorhandene Thonerde bleibt gelöst und kann in der alkalischen Lösung durch Salmiaklösung erkannt werden. — Dass die grüne alkalische Flüssigkeit (α) Chromoxyd in Auflösung enthält, kann anderweitig noch in folgender Weise erkannt werden. Man setzt braunes Bleihyperoxyd hinzu, kocht eine Zeitlang, verdünnt mit Wasser und filtrirt — das Filtrat erscheint nun gelb gefärbt, indem das Chromoxyd unter den angegebenen Verhältnissen in chromsaures Bleioxyd übergegangen ist, welches in dem überschüssigen Alkali gelöst bleibt, aus dieser Lösung aber durch Essigsäure gefällt werden kann. Thonerde und Zinkoxyd, wenn sie vorhanden waren, bleiben in der sauren essigsauren Flüssigkeit zurück, gleichzeitig aber auch etwas chromsaures Beioxyd, daher die Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Behandelt man nun dieselbe mit Schwefelwasserstoff, so fällt schwarzes Schwefelblei aus, dem auch Schwefelzink beigemengt sein kann. Um letzteres zu ermitteln, muss der wohl ausgesüsste schwarze Niederschlag mit mässig verdünnter Schwefelsäure digerirt werden, wodurch das Schwefelzink zersetzt und als schwefelsaures Zinkoxyd gelöst wird. Die Thonerde, wenn sie vorhanden war, ist in dem essigsauren Filtrate nebst dem aus der Chromsäure durch die reducirende Einwirkung des Schwefelwasserstoffs hervorgegangenen Chromoxyd enthalten. Erkennung von Chromoxyd.

b) weiss, durchscheinend und gallertartig, durch verdünnte Kalilauge und ebenso durch conc. Essig löslich — Thonerde. (Durch die

Gegenwart von Weinsäure oder andern nicht flüchtigen
wird die Fällung der Thonerde durch Schwefelammonium

Erkennung von Thonerde

Der Thonerdeniederschlag ist Thonerdehydra phorsaure Thonerde), und es hat an dessen Bildung d stoff ebenfalls keinen Antheil. Die Löslichkeit in ve und in verdünnter Essigsäure unterscheidet diesen Th wesentlich von dem Niederschlage, welcher unter ähnl in Zinklösung veranlasst wird und aus Schwefelzink b Löslichkeit in verdünnter Kalilauge allein unterscheide den Niederschlägen, welche unter ähnlichen Verhältni sungen von phosphorsaurem und oxalsaurem Kalk, B und ebenso von phosphorsaurer Magnesia entstehen. durch Schwefelammonium erzeugte weisse Niederschla dünnte Kalilauge, noch durch Essigsäure vollständig v steht derselbe sicherlich nicht aus Thonerde allein; aber ungewiss, ob überhaupt Thonerde vorhanden ist ermitteln, versetzt man einen Antheil von der mit Sa felwasserstoff behandelten, von allem rückständigen S aber durch Aufkochen befreiten Flüssigkeit mit Kalil ken alkalischen Reaction, schüttelt tüchtig unterei Das Filtrat wird darauf mit Salzsäure bis zum schwa Säure versetzt und endlich Aetzammoniak im Ueber ein weisser gallertartiger Niederschlag kann unter nur Thonerdehydrat oder vielleicht auch phosphorsa Durch Prüfung mit molybdänsaurem Ammoniak kann mittelt werden.

c) weiss, undurchscheinend und flockig, durch v säure und Kalilauge nicht löslich — Zink.

und von Zink.

Der Zinkniederschlag ist hydratisches Schwef ches besonders durch seine Unlöslichkeit in verdün Essigsäure charakterisirt. Weil aber die eine oder Proben durch die Gegenwart anderweitiger, durch K z. B. Magnesia, phosphorsaure und kleesaure alkalis werden würde, so wiederholt man, wenn ein solcher die Prüfung folgendermaassen: Man versetzt eine der salzsauren Flüssigkeit, woraus durch Erwärmen serstoff ausgetrieben, mit Kaliflüssigkeit imUeberm Zeitlang anhaltend, filtrirt und setzt zu dem Filtrate felammoniumflüssigkeit — entsteht alsbald ein weiss kann derselbe nur Schwefelzink sein.

Prüfung eines in Essigsäure löslichen weissen Niederschlages.

d) weiss, undurchscheinend, pulverig, in verdünnt löslich, löslich in Essigsäure — ein solcher Niede phorsaurer, oxalsaurer, citronensaurer oder weinsaurer Bar citronensaurer oder weinsaurer Kalk oder Strontian, phos saure oder weinsaure oder oxalsaure Magnesia sein, welche Vermittelung einer freien Säure in Auflösung gehalten w der Abstumpfung der freien Säure durch das Ammoniak solche Erscheinung kann somit nur in einer ursprünglich sich einstellen. Um nun mit Sicherheit zur Erkenntniss d derartigen Niederschlages, von dem man ermittelt hat, d Thonerde-, noch eine Zinkverbindung ist, zu gelangen, w folgendermaassen verfahren: Eine angemessene Menge sauren Flüssigkeit wird mit Aetzammoniakflüssigkeit bis action versetzt, der Niederschlag wird abfiltrirt, durch giessen mit Wasser vollständig ausgesüsst und getrockne davon in einem kleinen Tiegel aus Porcellan, Platin oder Weingeistlampe geglüht. Die sich darbietenden Erschein folgender Art sein:

es hat eine Verkohlung stattgefuden: Dieses nensaures oder weinsaures Salz hin; der Glührückstand

Gemenge von Kohle und kohlensaurem Salze, und letzteres wird beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und aufgelöst unter Zurücklassung von Kohle. Die filtrirte salzsaure Lösung wird nun durch Ammoniak nicht mehr getrübt, es sei denn, dass gleichzeitig ein phosphorsaures Salz vorhanden gewesen wäre. Von welcher Art die vorhandene Base ist, erkennt man bald, wenn man die verdünnte ammoniakalische Flüssigkeit portionenweise prüft

Prüfung eines in Essigsäure löslichen weissen Niederschlages.

auf Baryt und Strontian durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in Uebermaass — eine augenblickliche Trübung verräth Baryt, eine nach kurzer Weile erst eintretende Trübung giebt Strontian zu erkennen. Diese Prüfung kann übrigens auch unmittelbar mit der ursprünglichen sauren Flüssigkeit geschehen, wofern diese durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, und in letzterem Falle mit der durch Schwefelwasserstoff ausgefällten sauren Flüssigkeit;

auf Kalk durch Zusatz von Essigsäure in Uebermaass und darauf von der Auflösung eines Oxalsäuresalzes — bei Anwesenheit von Kalk entsteht ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Um auch diese Prüfung mit der ursprünglichen durch Schwefelwasserstoff und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällten Flüssigkeit (wofern diese Reagentien Fällungen veranlassten) ausführen zu können, versetzt man dieselbe zunächst mit einer Auflösung von essigsaurem Natron, filtrirt ab, wenn ein Niederschlag enstanden sein sollte, und setzt nun Kleesäure hinzu;

auf Magnesia durch Zusatz von wenig Phosphorsäure, so dass die Alkalität nicht beseitigt wird, zu der baryt-, strontian- und kalkfrei befundenen Flüssigkeit.

es hat keine Verkohlung stattgefunden, der Glührückstand ist aber unter Aufbrausen in verdünnter Salzsäure löslich und die Lösung wird nicht mehr durch Ammoniak gefällt — man hat es mit einem oxalsauren Salze zu thun, welches durch Glühen unter nur geringer grauer Färbung in ein kohlensaures Salz verwandelt wurde. Wenn der ursprüngliche Niederschlag in Essigsäure löslich war, so kann die Basis nicht wohl Strontian oder Kalk sein, deren kleesaure Verbindungen in Essigsäure nicht löslich sind, sondern es ist nur die Wahl zwischen Baryt oder Magnesia. Die specielle Prüfung geschieht wie im Vorhergehenden. — Die Kleesäure in einem solchen Niederschlage kann auch speciell auf die Weise erkannt werden, dass man einen Theil von dem ungeglühten Niederschlage in der möglichst geringsten Menge verdünnter Salzsäure löst und die klare Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Kalk versetzt — bei Vorhandensein von Kleesäure fällt kleesaurer Kalk nieder; oder man kocht den Niederschlag mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron in einem Porcellanpfännchen, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Essigsäure in Ueberschuss und prüft dann mit einem Kalksalze.

es hat keine Verkohlung stattgefunden, der Glührückstand wird aber von verdünnter Salzsäure ohne Brausen gelöst, und die Lösung wird beim Zusatz von Ammoniak abermals gefällt — man hat es höchstwahrscheinlich mit einem phosphorsauren Salze zu thun. Um dieses zu constatiren, versetzt man eine Probe von der salzsauren Lösung zunächst mit essigsaurer Ammoniakflüssigkeit und darauf mit einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd — bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht ein blassgelblichweisser Niederschlag (vgl. S. 157); oder man versetzt eine kleine Probe von der salzsauren Lösung mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak und erwärmt dann bis zum Sieden — ist Phosphorsäure vorhanden, so färbt sich das Gemisch gelb und es entsteht ein gelber Niederschlag (vgl. a. a. O.).

Behufs specieller Prüfung auf die basischen Bestandtheile löst man den Glührückstand in verdünnter Salzsäure und unterwirft diese Lösung portionsweise folgenden Prüfungen:

auf Baryt und Strontian: man verdünnt einen kleinen Antheil von der sauren Lösung mit Wasser und fügt dann verdü[illegible]efelsäure

Erkennung von Thonerde

...lich eine Trübung, so ... erst nach einer Weile, s... (Diese Prüfung kann auch ... unmittelbar mit der ursprünglic... durch Schwefelwasserstoff, wenn ...

... man verdünnt eine Probe von d... Kalilösung und darauf aufgelöste... Trübung ein, so ist Kalk nicht vorh... nach einiger Zeit eine weisse Trübung ... von in Essigsäure unlöslichem oxalsaure... somit die Gegenwart von Kalk in dem fr... Prüfung kann ebenfalls mit der ursprüngli... Ausfällung durch Schwefelwasserstoff und v... die eine oder die andere oder beide erforder...

... Magnesia: man fügt zu einem Antheile ... Flüssigkeit im Uebermaass, lässt die trübe Mischun... verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, süsst den im... Niederschlag sorgfältig aus, löst ihn hierauf ... Salzsäure, versetzt die Lösung mit einem U... saurem Ammoniak, filtrirt abermals, wenn hierd... standen, und prüft nun das Filtrat mit einer A... saurem Ammoniak — bei Anwesenheit von Magne... Niederschlag, gegenfalls bleibt Alles klar.

... Weiss, undurchscheinend, pulverig, in verdü... Essigsäure unlöslich und bei näherer Prüfu... als zinkhaltig erweisend: ein solcher Niedersch... Anderes als oxalsaurer Kalk oder oxalsaurer Strontian ... ren Ermittelung fällt man einen Theil der sauren ... Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit mit Aetzammo... Niederschlag vollständig aus, trocknet, glüht und üb... stand in einem Probircylinder mit verdünnter Salzsä... schlag ein oxalsaures Salz gewesen, so wird der Gl... säure unter Brausen gelöst, und die Lösung erleidet... keine Fällung mehr, es sei denn, dass nebenbei au... Salz vorhanden wäre, wie z. B. in manchen Arten von... dem können die Bestandtheile der genannten oxalsa... rung der Kleesäure auch auf die Art nachgewiesen ... Niederschlag mit einer Auflösung von kohlensaurem N... Betreff der Aufsuchung der Säure das Filtrat mit Es... hierauf mit der Lösung eines Kalksalzes prüft, und i... der Base den im Filter zurückgebliebenen Rückstand m... behandelt und die essigsaure Lösung auf Strontian m... säure, auf Kalk mit Kleesäurelösung prüft.

f) röthlichweiss oder fleischfarben: Mangan.

Erkennung von Mangan.

Der Manganniederschlag besteht aus hydratische... ches, wie das Schwefelzink, in Kaliflüssigkeit unlösl... aber zersetzt und gelöst wird, und dessen Entstehen ... die fragliche Flüssigkeit ein Manganoxydul- oder dem ... haloidsalz enthält, deren Lösung, wenn verdünnt, f... centrirt, blassröthlich gefärbt ist. Die Farbe des ... schlages ist zwar für das Mangan charakteristisch, ... geringe Spuren anderer Metalle, besonders Eisen, ... dann mehr schmutzig- oder grauweiss aus. Zeigt si... durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlages ... schaffenheit, so wird man immer gut thun, die pyro... vorzunehmen. Man schmilzt auf dem Oehre des Plati... kohlensaurem Natron, taucht diese in die fragliche F... den auf einem Filter gesammelten Niederschlag und ... in der äussern Flamme — die Probe färbt sich bei ...

blaugrün, durch Bildung von mangansaurem Natron; in der inneren Flamme verschwindet die Farbe, erscheint aber in der äusseren von Neuem. Oder man bringt auf Platin- oder Silberblech oder ein kleines flaches Porcellanschälchen einen Tropfen von der fraglichen Flüssigkeit oder ein Pröbchen von dem Niederschlage, fügt dazu ein wenig von einer Mischung aus Salpeter und Soda und erhitzt bis zum Glühen — bei Gegenwart von Mangan tritt die eben bemerkte Färbung ein. Diese Proben werden durch die Gegenwart von Thonerde und Zink nicht beeinträchtigt, wohl ist aber dies umgekehrt der Fall. Will man daher bei Enstehung eines Schwefelmanganniederschlages gleichzeitig auch auf Thonerde und Zink prüfen, so geschieht es am besten auf die Art, dass man eine Probe von der salzsauren Lösung nach Entfernung allen Schwefelwasserstoffs mit einem Uebermaasse von Kalilösung erwärmt, wodurch alles Mangan gefällt wird, Zinkoxyd und Thonerde aber gelöst bleiben, sodann filtrirt und das Filtrat portionenweise auf Zink mittelst Schwefelwasserstoffs, auf Thonerde mittelst Salmiaklösung prüft.

g) dunkelbraun und in verdünnter Salzsäure löslich: Uran.

Erkennung von Uran.

Der Uranniederschlag besteht wesentlich aus Uranoxysulfuret, ist in einem Ueberschuss von Schwefelammonium ein wenig löslich, daher die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit Anfangs schwärzlich gefärbt erscheint; beim Erwärmen setzt sich jedoch der Niederschlag völlig ab. — Die Lösung der Uranoxydsalze in Wasser oder Salzsäure ist gelb; die erstere wird durch Gallustinctur dunkelbraun, durch gelbes Blutlaugensalz braunroth gefällt; kohlensaures Kali bewirkt darin eine gelbe Fällung von Uranoxydkali, welches in einem Uebermaasse des Fällungsmittels wieder auflöslich ist; wird die alkalische Lösung von dem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt und zu dem Filtrat Aetzkaliflüssigkeit zugesetzt, so entsteht abermals ein gelber Niederschlag. Die Unlöslichkeit des Uranoxyds in kaustischem Kali giebt ein Mittel an die Hand, Thonerde und Zinkoxyd, wenn sie gleichzeitig vorhanden sind, zu erkennen. Vorhandenes Mangan kann am schnellsten auf pyrochemischem Wege erkannt werden.

h) schwarz und durch verdünnte Salzsäure leicht zersetzbar und löslich: Eisen.

Erkennung von Eisen.

Der Niederschlag ist hydratisches Schwefeleisen und durch seine Leichtlöslichkeit in verdünnter Salzsäure wesentlich von den ähnlichen Niederschlägen unterschieden, welche durch Schwefelammonium in Nickel- und Kobaltlösungen veranlasst werden. Als weitere controlirende Reagentien dienen gelbes und rothes Blutlaugensalz, insofern nämlich das Eisen in einer Lösung entweder als Oxydul oder als Oxyd oder in beiden Formen zugleich enthalten sein kann (vgl. S. 529). Die Empfindlichkeit des Schwefelammoniums gegen Eisen ist übrigens ausserordentlich gross, daher auch die durch Schwefelammonium in Auflösungen von Zink- und Thonerdesalzen und ebenso auch von Mangansalzen hervorgebrachten Niederschläge durch die kleinste Quantität mit anwesenden Eisens mehr oder weniger missfarbig werden.

Will man in solchem Falle derartige geringfügige Spuren von Eisen beseitigen, so setzt man zu der überschüssige Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit eine geringe Menge chlorsaures Kali zu, kocht, bis der Geruch nach Chlor nicht mehr wahrnehmbar, fällt dann mit einem Ueberschusse von Ammoniak und filtrirt. Das Filtrat ist nun vollständig eisenfrei, doch ist gleichzeitig mit dem Eisen auch die Thonerde niedergefallen. Zinkoxyd und Mangan, letzteres, wenn hinreichend Salmiak vorhanden, sind aber in der Flüssigkeit verblieben und werden nun beim Zugeben von Schwefelammonium das erstere an dem rein weissen, das letztere an dem röthlich-weissen Niederschlage erkannt, wofern nämlich nichts von den nachfolgenden Metallen (Nickel und Kobalt) vorhanden ist. Um in dem durch Aetzammoniak erzeugten eisenhaltigen Niederschlage die Thonerde zu erkennen, kocht man denselben mit etwas verdünnter Kalilauge, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure und fügt dann Ammoniak zu. (Bei allen diesen Operationen darf man übrigens niemals ausser Acht lassen, dass bei Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Substanzen Thonerde und Eisenoxyd durch Alkalien nicht gefällt werden, nur das

Eisen wird auch unter solchen Verhältnissen durch Sch
geschlagen.)

i) schwarz und durch verdünnte Salzsäure nich
nicht löslich. Diess weist auf Nickel oder Kob
gleich hin.

Nickel und Kobalt.

Der Niederschlag ist Schwefelnickel, wenn di
keit, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff ausgefäl
Ausfällung nothwendig war, eine grüne Farbe besitz
Uebermaasse violett blau wird und Aetzkali in dieser
nen Niederschlag hervorruft. Galläpfeltinctur fällt
nicht, gelbes Blutlaugensalz bringt einen weisslich-grü
Der Niederschlag ist Schwefelkobalt, wenn di
Schwefelwasserstoff nicht fällbare oder ausgefällte Lö
ist, Aetzammoniak darin einen bläulichen Niedersch
durch ein Uebermaass desselben Fällungsmittels zu ei
Flüssigkeit gelöst wird. Eine auf dem Platindraht b
die Kobaltlösung getaucht und dann wieder umgesch
Diese letzte Probe gestattet es, auch bei Vorhandens
balt zu erkennen. Soll aber bei Vorhandensein von
gewiesen werden, so muss man, wie S. 570 angegeb

Prüfung eines gemengten schwarzen Niederschlages.

In einem durch die vereinigte Wirkung des Schwef
moniaks erhaltenen Niederschlage, welcher in verdünnter
dig löslich ist, können, wenn der fragliche Körper ein gem
balt und Nickel natürlicherweise auch solche Niederschläg
von der verdünnten Salzsäure gelöst werden. Um dieses
eine angemessene Menge von dem Niederschlage dar, sa
Filter, süsst ihn wiederholt mit Wasser aus, zu welche
Schwefelammonium zugefügt, durchsticht dann das Filter
spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Digerirk
dann etwas reine Chlorwasserstoffsäure zu und digerirt ei
Wärme. Man trennt hierauf die Flüssigkeit von dem Un
balt oder Schwefelnickel oder beide zugleich) und spült
scheint das Filtrat farblos, so kann es nicht wohl Chro
halten, gegenfalls erscheint es im ersteren Falle grün,
Eisengehalt kann es unmittelbar mittelst rothen Blutlauge
trockenem Wege geprüft werden (vgl. S. 754). Um Zink
mitteln, müssen die beiden letzten Metalle, wenn sie vor
fortgeschafft werden. Man versetzt zu diesem Zwecke d
wasserstoffsäure enthaltende Lösung mit etwas chlorsaure
alles freie Chlor entwichen, fügt dann Aetzkaliflüssigkeit
schen Reaction hinzu, erwärmt etwas und filtrirt. Das Fi
Schwefelammoniums auf Zink, mittelst Chlorammoniums
Das erstere Reagens bewirkt nämlich, wenn Zink vor
Niederschlag von Schwefelzink, das zweite fällt Thonerd
durch Wechselwirkung zwischen dem Kali und dem Chlor
und Ammoniumoxyd entstehen, welche beide die Thone
mögen. — Der von der Salzsäure nicht gelöste Antheil v
derschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung au
auf Nickel und Kobalt geprüft.

VI. Prüfung mit kohlensaurem Ammo

Kohlensaures Ammoniumoxyd als Reagens.

Dieses Reagens wird gewonnen, indem man eine Auflö
(anderthalb-)kohlensauren Ammoniumoxyds in 8 Th. Wass
nach, ebensoviel Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, als fest
gewendet worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von
Ammoniak, beim Erhitzen auf Platinblech vollständig flüch
verdünnter Essigsäure (concentrirtem Essig) durch Baryt-

auch nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar. Die Anwendung geschieht folgendermaassen:

§ 454. Von der Lösung des fraglichen Körpers oder der ursprünglich flüssigen Substanz, welche entweder durch successiven Zusatz von Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht afficirt wird, oder von dem durch irgend eines von den genannten Reagentien hervorgebrachten Niederschlage abfiltrirt worden, wird eine kleine Probe mit etwas von dem Reagens versetzt. Zeigt sich bald und auch beim Erwärmen keine Veränderung, so enthält die Flüssigkeit keine von den Verbindungen, welche durch kohlensaures Ammoniumoxyd zersetzt werden, wohin, unter den gegebenen Verhältnissen, die Baryum-, Strontium- und Calciumsalze gehören. Ist aber eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag entstanden, so deutet es auf das Vorhandensein des einen oder des anderen oder mehrerer dieser Körper hin. Behufs specieller Prüfung verfährt man folgendermaassen: Kohlensaures Ammoniumoxyd als Reagens.

a) Die Lösung des fraglichen Körpers hat bei succesiver Prüfung mit Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keine Reaction wahrnehmen lassen.

Man versetzt eine Probe davon mit Gypslösung:

es entsteht sogleich eine weisse Trübung, welche durch nachherigen Zusatz einiger Tropfen Salzsäure nicht verschwindet, — Baryt (vgl. S. 474);

es entsteht erst nach einer Weile eine weisse Trübung, welche allmälig zunimmt — Strontian (vgl. a. a. O.);

es entsteht weder bald, noch nach längerer Zeit eine Trübung — Abwesenheit von Baryt und Strontian, folglich Anwesenheit von Kalk, wie leicht durch weitere Prüfung eines anderen Antheils der fraglichen Lösung mit aufgelöstem oxalsauren Ammoniak constatirt werden kann (vgl. S. 483);

Diese letztere Probe ist jedoch nicht unmittelbar ausführbar, wenn die vorangegangenen Prüfungen die Gegenwart von Baryt oder Strontian ergeben haben, da auch diese, besonders aber letzterer, durch Oxalsäure gefällt werden. Man muss, wenn ein solcher Fall vorliegt, zu einer Portion von der Lösung, welche man vorher erwärmt, verdünnte Schwefelsäure zusetzen, bis eine abfiltrirte Probe durch ferneren Zusatz von dieser nicht mehr getrübt wird, hierauf das Ganze filtriren, dann zunächst aufgelöstes essigsaures Natron und endlich oxalsaures Ammoniak zufügen — bei Anwesenheit von Kalk entsteht bald oder nach kurzer Weile eine weisse Trübung.

Soll bei Anwesenheit von Baryt auch Strontian aufgesucht werden, so geschieht diess am raschesten auf die Weise, dass man eine Probe von der fraglichen Lösung zunächst mit etwa dem gleichen Volum höchst rectificirten Weingeistes, darauf mit Kieselfluorwasserstoffsäure*) in hinreichender Menge versetzt, dann filtrirt und zu dem Filtrate nun, sofern es bei einer nochmaligen Prüfung mit Kieselfluorwasserstoffsäure nicht mehr getrübt wird (und die Abwesenheit von Kalk vorausgesetzt), verdünnte Schwefelsäure zufügt — bei Anwesenheit von Strontian entsteht nach kurzer Weile eine weisse Trübung. Hat sich aber bei der vorangegangenen Prüfung die Anwesenheit von Kalk ergeben, so muss vor der Vornahme der zuletzt erwähnten Prüfung der Weingeist abgedunstet und auch anstatt Schwefelsäure Gypslösung benutzt werden. — Ein anderes Verfahren, um Strontian neben Baryt zu erkennen, besteht darin, dass man den durch verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, dem möglicherweise schwefelsaurer Strontian beigemischt sein kann, 10 Minuten lang mit einer Lösung, worin auf 1 Th. kohlensaures 3 Th. schwefelsaures Kali enthalten, kocht, Erkennung von Baryt und Strontian.

*) In Betreff der S. 94 zur Bereitung dieses Reagens gegebenen Vorschrift muss es heissen: aus einem Gemenge aus 3 Th. gepulvertem Quarz oder 5 Th. gepulvertem Glase und 5 Th. Flussspath u. s. w.

Eisen wird auch unter solchen Verhält… …, dann mit verdünnter Salz-
geschlagen.) … auflöst, behandelt und die ge-
… rührt. Man kann auch die salz-

i) schwarz und durch verd… …Weingeist aufnehmen und diese
nicht löslich. Diess weist …orstrontium ist die Weingeistflamme
gleich hin.

Nickel und Kobalt.

Der Niederschlag ist … auf Chlorwasserstoff, Schwefel-
keit, nachdem sie durch …onium oder auch nur das eine oder
Ausfällung nothwendig …tien reagiren, und welche, nachdem
Uebermaasse violett … …entien behandelt und von den da-
nen Niederschlag … …en abfiltrirt worden ist, durch koh-
nicht, gelbes Blutl… …als getrübt wird.
Der Niederschla…
Schwefelwassers… …d eine ausreichende Menge von der abfiltrirten
ist, Aetzammo… …mmoniak ausgefällt, der Niederschlag nach ge-
durch ein Ueb… …r gesammelt, gut ausgesüsst, dann, nachdem das
Flüssigkeit g… …telst der Spritzflasche in ein Kölbchen oder einen
die Kobaltl… … die Mischung erwärmt und durch tropfenweisen
Diese letz… …ure der Niederschlag wieder gelöst. Mit dieser Lö-
balt zu … … angegeben, verfahren werden. Oder man lässt die
gewies… …n und zieht den Rückstand mit höchst rectificirtem
…lorcalcium und Chlorstrontium aufgenommen werden,
…lösten Theile zurückbleibt. Aus dem weingeistigen Fil-
…ge aufgenommenen Baryts mittelst Kieselfluorwasserstoff-

Prüfung eines gemengten schwarzen Niederschlages.

In … Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat in einem Porcellan-
monia … …der Rückstand mit Salpetersäure übergossen, abermals ver-
dig … …chmals wiederholt, bis alles in salpetersaures Salz überge-
bal… …ches letztere endlich mit stärkstem Weingeist ausgezogen
vo… …etersaure Kalk gelöst, der salpetersaure Strontian aber un-
e…
l…

…fung mit phosphorsaurem Ammoniumoxyd.

…et dieses Reagens unmittelbar, indem man flüssige reine Phosphor-
…ammoniak in Uebermaass versetzt, das Ganze hierauf erwärmt und
… eine farblose Flüssigkeit, welche schwach nach Ammoniak riecht.
…oxydlösung blassgelb, durch Barytlösung weiss gefällt wird. Der
… andere Niederschlag müssen in verdünnter reiner Salpetersäure lös-

… Von der fraglichen Lösung, welche durch successiven Zusatz
…erwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlen-
… Ammoniumoxyd nicht verändert, oder von den dadurch bewirkten
…chlägen vollständig getrennt worden, wird eine kleine Probe, welche
…denfalls freies Ammoniak enthalten muss, mit obigem Reagens ver-
… und die Mischung mit einem Glasstabe wohl umgerührt — findet
… nach einiger Zeit weder Trübung noch Fällung statt, so ist kein
…nesiasalz vorhanden, gegenfalls entsteht ein weisser krystallinischer
…derschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia ($AmO\ 2MgO, PO^5 +$
…HO).

Wenn eine Flüssigkeit vorliegt, welche sich bei vorangegangener Prüfung als thonerde-
…tig ergeben, so kann von letzterer, in Folge angewandten bedeutenden Uebermaasses an
…ammoniak, soviel darin zurückgeblieben sein, dass bei der Prüfung mit phosphorsaurem
…ammoniak ein geringer flockiger Niederschlag sich zeigt, welcher nicht phosphorsaure Am-
…oniak-Magnesia, sondern phosphorsaure Thonerde ist, die in ammoniakalischen Flüssig-
keiten weit weniger löslich ist als Thonerdehydrat. Um diess zu constatiren, sammelt man
diesen flockigen Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist immer krystallinisch
… einem Filter, süsst aus, bringt dann mittelst der Spritzflasche in das Reagensglas zurück

... oder Aetznatronflüssigkeit zu — der Thonerdeniederschlag ...hlag aber nicht.

...fung auf Alkalien.

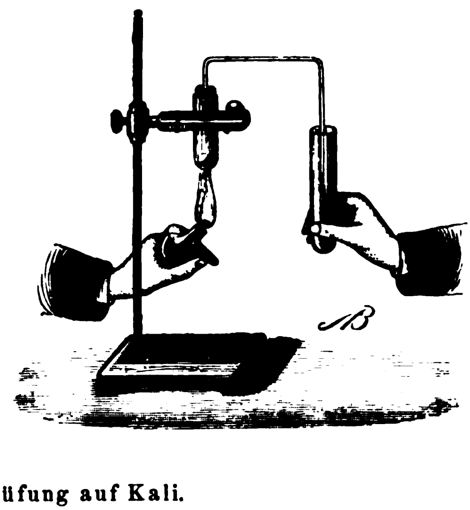
... oder Lösung, welche durch die verschiede... Abschnitten genannten und in der angegebenen ... allgemeinen Reagentien ohne Erfolg geprüft wor... Substanzen nur noch das eine oder das andere, ... Alkalien im engeren Sinne, nämlich Ammoniumoxyd, ...alten. Um dieses zu ermitteln, werden folgende Prü...

a) Prüfung auf Ammoniak.

Erkennung von Ammoniak.

Liegt die fragliche Substanz in fester Form vor, so mengt man etwas davon mit einem Uebermaass von Natronkalk, schüttet das Gemeng in einen Probircylinder, fügt etwas Wasser zu und erwärmt — die Anwesenheit von Ammoniak giebt sich durch den Geruch, durch die Entstehung weisser Nebel, wenn man einen mit nicht rauchender Salzsäure benetzten Glasstab nahe an die Mündung des Cylinders hält, zu erkennen; endlich kann unter solchen Umständen das Ammoniak auch erkannt werden, indem man einen benässten Streifen rothen Lackmuspapiers etwas in die Mündung des Cylinders taucht, mit der Vorsicht, die Wände nicht zu berühren — bei Anwesenheit von Ammoniak färbt sich das Papier blau.

Fig. 172.



Liegt die fragliche Substanz in Auflösung vor, so giebt man etwas Natronkalk oder auch ein Stückchen geschmolzenen Aetzkali's in einen Probircylinder, giebt darauf etwas von der Flüssigkeit hinzu und verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehenden.

Den einen und den anderen Versuch kann man auch in dem Apparat (Fig. 172) vornehmen, das Dampfausführungsrohr aber unmittelbar über der Oberfläche der in dem kleinen Recipienten enthaltenen Flüssigkeit ausmünden lassen. Letztere ist eine stark verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche kein Uebermaass an Salpetersäure enthält. Die geringste Menge auftretenden Ammoniakgases ruft sogleich in der oberen Flüssigkeitsschicht eine grauschwarze Zone hervor.

b) Prüfung auf Kali.

Erkennung von Kali.

Hat sich durch die vorgängigen Prüfungen ergeben, dass der zu prüfende Körper von basischen Stoffen nur Kali oder Natron enthalten kann, so wird ein Theil davon in 8—10 Th. Wasser gelöst, oder, wenn der zu prüfende Körper eine Flüssigkeit ist, man verdampft etwas davon zur Trockne, löst dann den Rückstand in 8—10 Th. Wasser auf, neutralisirt mit Salzsäure, falls die Lösung alkalisch reagiren sollte, und prüft endlich einzelne Portionen mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron und mit Platinchloridlösung — bei Anwesenheit von Kali entsteht durch ersteres Reagens bald oder nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag (saures weinsaures Kali), durch das zweite ein gelber Niederschlag (Kalium-Platinchlorid).

dann filtrirt, den Rückstand im Filter gut auswäscht, dam
säure, welche entstandenen kohlensauren Strontian auflöst,
wonnene salzsaure Flüssigkeit mit Gypslösung prüft. Man
saure Lösung verdunsten, den Rückstand mit Weingeist a
hierauf anzünden — bei Anwesenheit von Chlorstrontium is
carminroth gefärbt.

b) Es liegt eine Lösung vor, worauf Chlorwass
wasserstoff und Schwefelammonium oder auch
das andere von diesen Reagentien reagiren, un
sie successiv mit diesen Reagentien behandel
durch abgeschiedenen Stoffen abfiltrirt word
lensaures Ammoniak nochmals getrübt wird.

Behufs specieller Prüfung wird eine ausreichende Men
Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt, der
lindem Erwärmen in einem Filter gesammelt, gut ausgesüs
Filter durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ei
Reagircylinder zurückgebracht, die Mischung erwärmt un
Zusatz von Chlorwasserstoffsäure der Niederschlag wieder
sung kann nun, wie unter a angegeben, verfahren werden
salzsaure Lösung eintrocknen und zieht den Rückstand m
Weingeist aus, wodurch Chlorcalcium und Chlorstrontium
Chlorbaryum aber zum grössten Theile zurückbleibt. Aus
trate wird die geringe Menge aufgenommenen Baryts mittelst
säure ausgefällt; die Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtra
schälchen verdunstet, der Rückstand mit Salpetersäure über
dunstet und dieses nochmals wiederholt, bis alles in salpe
führt worden ist, welches letztere endlich mit stärkstem
wird, wobei der salpetersaure Kalk gelöst, der salpetersau
gelöst zurückbleibt.

VII. Prüfung mit phosphorsaurem Amn

Phosphorsaures Ammoniumoxyd als Reagens.

Man bereitet dieses Reagens unmittelbar, indem man f
säure mit Aetzammoniak in Uebermaass versetzt, das Gan
filtrirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche schwach r
durch Silberoxydlösung blassgelb, durch Barytlösung w
eine wie der andere Niederschlag müssen in verdünnter re
lich sein.

Erkennung von Magnesia.

§ 455. Von der fraglichen Lösung, welche dur
von Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelam
saurem Ammoniumoxyd nicht verändert, oder von de
Niederschlägen vollständig getrennt worden, wird eine
aber jedenfalls freies Ammoniak enthalten muss, mit
setzt, und die Mischung mit einem Glasstabe wohl
auch nach einiger Zeit weder Trübung noch Fällun
Magnesiasalz vorhanden, gegenfalls entsteht ein we
Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia
12HO).

Wenn eine Flüssigkeit vorliegt, welche sich bei vorangegangen
haltig ergeben, so kann von letzterer, in Folge angewandten bede
Aetzammoniak, soviel darin zurückgeblieben sein, dass bei der Pr
Ammoniak ein geringer flockiger Niederschlag sich zeigt, welcher
moniak-Magnesia, sondern phosphorsaure Thonerde ist, die in a
keiten weit weniger löslich ist als Thonerdehydrat. Um diess zu
diesen flockigen Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia
in einem Filter, süsst aus, bringt dann mittelst der Spritzflasche i

h nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar. Die Anwendung geschieht folgenmaassen:

Kohlensaures Ammoniumoxyd als Reagens.

§ 454. Von der Lösung des fraglichen Körpers oder der ursprüng- flüssigen Substanz, welche entweder durch successiven Zusatz von lorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht afficirt d, oder von dem durch irgend eines von den genannten Reagentien vorgebrachten Niederschlage abfiltrirt worden, wird eine kleine Probe etwas von dem Reagens versetzt. Zeigt sich bald und auch beim Errmen keine Veränderung, so enthält die Flüssigkeit keine von den Verdungen, welche durch kohlensaures Ammoniumoxyd zersetzt werden, hin, unter den gegebenen Verhältnissen, die Baryum-, Strontium- und lciumsalze gehören. Ist aber eine weisse Trübung und ein ähnlicher ederschlag entstanden, so deutet es auf das Vorhandensein des einen er des anderen oder mehrerer dieser Körper hin. Behufs specieller üfung verfährt man folgendermaassen:

Die Lösung des fraglichen Körpers hat bei succesiver Prüfung mit Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keine Reaction wahrnehmen lassen.

Man versetzt eine Probe davon mit Gypslösung:

es entsteht sogleich eine weisse Trübung, welche durch nachherigen Zusatz einiger Tropfen Salzsäure nicht verschwindet, — Baryt (vgl. S. 474);

es entsteht erst nach einer Weile eine weisse Trübung, welche allmälig zunimmt — Strontian (vgl. a. a. O.);

es entsteht weder bald, noch nach längerer Zeit eine Trübung — Abwesenheit von Baryt und Strontian, folglich Anwesenheit von Kalk, wie leicht durch weitere Prüfung eines anderen Antheils der fraglichen Lösung mit aufgelöstem oxalsauren Ammoniak constatirt werden kann (vgl. S. 483);

Diese letztere Probe ist jedoch nicht unmittelbar ausführbar, wenn die vorgegangenen Prüfungen die Gegenwart von Baryt oder Strontian ergeben haben, auch diese, besonders aber letzterer, durch Oxalsäure gefällt werden. Man ss, wenn ein solcher Fall vorliegt, zu einer Portion von der Lösung, welche n vorher erwärmt, verdünnte Schwefelsäure zusetzen, bis eine abfiltrirte Probe rch ferneren Zusatz von dieser nicht mehr getrübt wird, hierauf das Ganze riren, dann zunächst aufgelöstes essigsaures Natron und endlich oxalsaures Amniak zufügen — bei Anwesenheit von Kalk entsteht bald oder nach kurzer eile eine weisse Trübung.

Erkennung von Baryt und Strontian.

Soll bei Anwesenheit von Baryt auch Strontian aufgesucht werden, so gehieht diess am raschesten auf die Weise, dass man eine Probe von der fraglien Lösung zunächst mit etwa dem gleichen Volum höchst rectificirten Weinistes, darauf mit Kieselfluorwasserstoffsäure*) in hinreichender Menge versetzt, nn filtrirt und zu dem Filtrate nun, sofern es bei einer nochmaligen Prüfung t Kieselfluorwasserstoffsäure nicht mehr getrübt wird (und die Abwesenheit von lk vorausgesetzt), verdünnte Schwefelsäure zufügt — bei Anwesenheit von rontian entsteht nach kurzer Weile eine weisse Trübung. Hat sich aber bei der rangegangenen Prüfung die Anwesenheit von Kalk ergeben, so muss vor der rnahme der zuletzt erwähnten Prüfung der Weingeist abgedunstet und auch statt Schwefelsäure Gypslösung benutzt werden. — Ein anderes Verfahren, um rontian neben Baryt zu erkennen, besteht darin, dass man den durch verdünnte hwefelsäure erhaltenen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, dem möglicherise schwefelsaurer Strontian beigemischt sein kann, 10 Minuten lang mit einer sung, worin auf 1 Th. kohlensaures 3 Th. schwefelsaures Kali enthalten, kocht,

*) In Betreff der S. 94 zur Bereitung dieses Reagens gegebenen Vorschrift muss es heissen: n einem Gemenge aus 3 Th. gepulvertem Quarz oder 5 Th. gepulvertem Glase und 5 Th. ussspath u. s. w.

... prüfende Körper als ammoniakhaltig, aber sonst frei ... Substanzen (Natron ausgenommen) erkannt worden, ... oben beschriebenen Prüfungen auf Kali vornimmt, das ... werden. Um dieses auszuführen, giebt man etwas von ... erhitzt über der Weingeistlampe bis zum Sieden und ... kohlensaures Natron in kleinen Portionen so lange hinzu, ... Dämpfe durch den Geruch wahrgenommen werden kön- ... zur Trockene ein und verfährt mit dem Rückstande wie im ...

... fragliche Körper irgend etwas durch Chlorwasserstoffsäure Fäll- ... Schwefelmetalle, Kiesel- oder Antimonsäure, Quecksilberoxydul, ... oxyd, so wird dessen Lösung zunächst durch Chlorwasserstoff- ... und das Filtrat darauf mit kohlensaurem Natron geprüft. Bringt ... Reagens einen Niederschlag hervor, so muss davon zu der kochen- ... Lösung ebenfalls im Uebermaass zugefügt werden. Man filtrirt ... verfährt mit dem Filtrate wie im Vorhergehenden.

c) Prüfung auf Natron.

... sich durch die vorhergehenden Prüfungen die Abwesenheit jeder Basis, ... ausgenommen, ergeben, und es geht aus Allem hervor, dass ein anorga- ... basischer Körper vorhanden sein muss, so kann dieser nun allerdings ... gesehen von den seltneren anorganischen basischen Körpern, welche hier nicht ... betracht genommen worden sind) nicht wohl etwas anderes als Natron sein, ... welches wir als sicheres positives Reagens unter den angegebenen Verhält- nissen nur die Löthrohrflamme haben (vgl. S. 728), welche Reaction durch die An- wesenheit von Kali und ebenso auch nicht durch die Anwesenheit von Ammoniak, welches in der Glühhitze entweicht, beeinträchtigt wird.

Enthält jedoch der fragliche Körper irgendwelche durch Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlensaures Ammoniak fällbare Sub- stanzen, so müssen diese behufs der nachträglichen Prüfung auf Natron, wenn eine solche wünschenswerth, zuvor entfernt, die zuletzt resultirende Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand in einem kleinen Tiegel von Eisenblech allmälig bis nahe zum Glühen erhitzt werden. Der Glührückstand wird, wenn eine Verkoh- lung stattgefunden, mit Wasser aufgenommen, filtrirt, eingetrocknet und mit einem kleinen Theile von diesem Reste nun die Löthrohrprobe vorgenommen. Den übri- gen Rest übergiesst man in einem Platinschälchen mit etwas Schwefelsäure und erhitzt abermals bis zum Glühen, um alle etwa vorhandenen flüchtigen Säuren auszutreiben. Man nimmt dann mit Wasser auf, filtrirt, versetzt mit einem Ueber- maasse von essigsaurem Baryt, filtrirt abermals, lässt verdunsten, erhitzt zuletzt bis zum Glühen, nimmt von Neuem mit Wasser auf, filtrirt und verdunstet. In dem Rückstande sind das vorhanden gewesene Kali oder Natron oder beide zu- gleich in Form von kohlensauren Salzen enthalten. Mittelst des Löthrohrs kann man sich leicht von der Gegenwart des Natrons oder des Kali's, wenn ersteres nicht vorhanden, überzeugen, oder im entgegengesetzten Falle die Probe mit Platinchlorid anstellen, nachdem man vorher mit Chlorwasserstoffsäure neu- tralisirt hat.

Aufsuchung der sauren Bestandtheile (Säuren) oder deren Stellvertreter.

IX. Prüfung auf organische Säuren.

§ 457. Wenn die Art der vorhandenen Säure sich bei der Prüfung durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff nicht ergiebt, diese also keine Kohlensäure, schwefelige, unterschwefelige und Unterschwefelsäure, keine chlorige, Chlor-, Iod- und Bromsäure —, keine Kieselsäure, keine Sulfosäure, endlich auch keine Säure des Mangans, Chroms, Arsens und

Antimons ist, der fragliche, in Wasser lösliche Körper auch kein Schwefel- und Cyanmetall enthält, so suche man zunächst zu ermitteln, ob die vorhandene Säure eine anorganische oder organische ist. Zu diesem Ende wird eine Probe von der Lösung des fraglichen Körpers, wofern sie sauer reagirt oder durch kohlensaures Natron eine Fällung erleidet, mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction, oder so lange, als dadurch eine Fällung veranlasst wird, versetzt und erwärmt; die Mischung, wenn sie trübe geworden, wird filtrirt, das Filtrat in einem dünnwandigen Porcellanschälchen eingetrocknet, und der Rückstand allmälig bis zum Glühen erhitzt — findet eine Schwärzung statt, so war eine organische Säure vorhanden, gegenfalls hat man es nur mit einem anorganischen Salze zu thun. Zur Ermittelung der Säure dieses Salzes verfährt man folgendermaassen, wobei man natürlicherweise nicht ausser Acht lässt, dass durch die Gegenwart gewisser Basen, deren Anwesenheit im Verlauf der vorhergehenden Prüfung ermittelt worden ist, das Vorhandensein gewisser Säuren schon von vornherein ausgeschlossen, eine Prüfung darauf daher überflüssig ist. Wo man z. B. Baryt, Strontian oder Bleioxyd gefunden hat, kann von Schwefelsäure, und wenn die Flüssigkeit neutral war, ebenso von Phosphorsäure, Kleesäure, Citron- und Weinsäure nicht die Rede sein. Prüfung auf organische Säuren im Allgemeinen.

Es hat keine Schwärzung stattgefunden.

X. Prüfung mit salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum.

Beide Baryumsalze werden als Reagens nur in Form von wässeriger Lösung angewandt, welche zu diesem Zwecke durch Auflösen von 1 Th. des Salzes in 16 Th. Wasser bereitet wird. Diese Flüssigkeit ist neutral und wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt. Vor Anwendung des Reagens selbst hat man zu berücksichtigen, ob der fragliche Körper irgendwelche durch Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, oder durch kohlensaures Natron vor oder auch nach der vorgängigen Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure fällbare Substanzen enthält oder nicht. Ist letzteres der Fall, so kann die nachstehende Prüfung unmittelbar vorgenommen werden. Findet aber das erstere statt, so wird die Flüssigkeit zunächst mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff ausgefällt, sodann erforderlichenfalls mit kohlensaurem Natron in der Siedehitze behandelt, darauf filtrirt und mit dem Filtrate die nachstehende Prüfung ausgeführt. Salpetersaurer Baryt als Reagens.

§ 458. Eine Probe von der concentrirten Lösung des fraglichen Körpers wird, wenn sie neutral, unmittelbar, oder nach vorgängiger Neutralisation mit Aetzammoniak, wenn sie sauer, mit Salpetersäure oder Salzsäure, wenn sie alkalisch reagirt, mit dem genannten Reagens geprüft. Findet hierbei keine Trübung statt, statt, so ist keine der noch unbekannten anorganischen Säuren vorhanden, deren neutralisirte Lösung den salpetersauren Baryt zerlegt, nämlich Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kleesäure und Borsäure. Eine weisse Trübung dagegen deutet auf die eine oder die andere, oder mehrere der genannten Säuren.

Schwefelsäure. Eine sehr kleine Probe von der Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, reine Salz- oder Salpetersäure bis zur sauren Reaction zugefügt und darauf von dem aufgelösten Barytsalz zugesetzt — entsteht eine Trübung, so ist Schwefelsäure vorhanden, gegenfalls fehlt dieselbe. Diese Prüfung auf Schwefelsäure kann übrigens in allen Fällen mit der ursprünglichen Flüssigkeit unmittelbar vorgenommen werden, wofern nur dieselbe beim Ansäuern keine Trübung erleidet. Wäre aber dieses Letztere der Fall, so müsste die Flüssigkeit zu- Erkennung von Schwefelsäure.

Erkennung von Kali.

War der auf Kali zu prüfende Körper als ammonia…
von anderweitigen basischen Substanzen (Natron ausge…
so muss, bevor man die soeben beschriebenen Prüfun…
Ammoniak fortgeschafft werden. Um dieses auszuf…
der Lösung in eine Schaale, erhitzt über der Wei…
fügt währenddem reines kohlensaures Natron in …
als noch ammoniakalische Dämpfe durch den G…
nen. Man dampft zur Trockene ein und ve…
Vorhergehenden.

Enthält der fragliche Körper irgend e…
bares (Schwefel, Schwefelmetalle, Kiesel…
Silber- und Bleioxyd), so wird dessen…
säure ausgefällt und das Filtrat dara…
auch letzteres Reagens einen Nieder…
den fraglichen Lösung ebenfalls i…
hierauf und verfährt mit dem Fil…

…nsal…

c) … em Falle …

Erkennung von Natron.

Hat sich durch die vor… …, dass er, mit …
Natron ausgenommen, er… …stoff- und Kiesel…
nischer basischer Körpe… … ätzen, wenn der V…
(abgesehen von den se… … wird.
in Betracht genomme… … kleine Probe von der Flüssi…
für welches wir al… …alkalisch gemacht, darauf von ei…
nissen nur die Löt… … Auflösung von salpetersaurer Mag…
wesenheit von K… … ein ähnlicher Niederschlag (phosphor…
welches in der … …wesenheit von Arsensäure, die Gegenw…

Enthält … …leidet die fragliche Flüssigkeit durch …
Schwefelwa… … von Ammoniak eine Trübung, so ist die …
stanzen, … …rbar. Man muss in solchem Falle verfa…
eine sol… … die fragliche Lösung mit kohlensaurem …
verdün… … und mit dem Filtrat die Prüfung vornehm…
nahe … … Molybdänprobe an, indem man einen Trop…
lung … … verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure …
kle… … hierauf von einer Auflösung von molybdänsa…
g… …senheit von Phosphorsäure giebt sich durch e…
…darauf eintretenden ähnlichen Niederschlag unzw…
…Arsensäure) zu erkennen, oder endlich, man sonde…
… und durch einen Ueberschuss desselben nicht …
… ab und untersucht ihn für sich auf Phosphorsäure …
… hat W. Knop auf das essigsaure Uranoxyd aufmerk…
… Reagens für Phosphorsäure, welches alle Vortheile …
Magnesialösung und des molybdänsauren Ammoniaks verbi…
…der sauren, zuvor durch Schwefelwasserstoff behandelt…
Ueberschuss von essigsaurem Ammoniak und von Essigsä…
…wärmten phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit alle Phosphor…
gelblichweissen ammoniakhaltigen Verbindung ($NH^4O\,2U$…
niederschlägt, welche beim Glühen $2\,Ur^2O^3, PO^5$ hinterlässt,…
…gehalt 20 %, also $^1/_5$ des ganzen Gewichts des Glührüc…
Reagens selbst stellt man sich am besten dar durch Au…
…moniaks in Uranoxydlösung gewonnenen Niederschlages (U…
concentrirtem Essig. Man kann aber auch eine salzsaure …
versetzt in solchem Falle die zu prüfende salzsaure Flüssigk…
Uebermaasse von flüssigem essigsauren Ammoniumoxyd,…
Essigsäure und hierauf mit dem Reagens.

Kleesäure.

Oxalsäure. Eine kleine Probe von der Flüssigkeit …
ist, mit einer Auflösung von essigsaurem Natron, wenn …
mit verdünnter Essigsäure versetzt und endlich eine geri…
essigsauren Kalks zugefügt — eine weisse Trübung ver…
von Kleesäure.

auf einem Platinblech etwas von der Flüssigkeit ein- und Borsäure.
...stande einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure,
diesen an — bei Vorhandensein von Borsäure
...tes grün gefärbt, besonders am Saume und
...obe kann auch unmittelbar mit dem festen
...selbe nur kein Kupfer enthält.

—

...einen Prüfung einer neutralen Lö- Prüfung eines durch salpetersauren Baryt erzeugten Niederschlages.
...entstand, so kann auch unmit-
...lüssigkeit verdünnte Salpeter-
... so ist Schwefelsäure nicht
...och nicht vollständig, so ist
...esend.

...gkeit von dem zurückgebliebenen ...trat von Neuem mit Ammoniak neu- ... nicht wohl eine erhebliche Menge von ...ei vorhanden gewesen sein, weil sonst der ...uflösung übergeführte phosphorsaure und klee- ... der freien Säure von Neuem zum Vorschein ge- ...dem borsauren Niederschlage ist dies nicht so ganz ...ure Baryt in dem entstandenen Ammoniumsalz ziemlich daher auch beim Zusatze von Ammoniak zu der sauren Flüs- ... wieder zum Vorscheine kommt, wenn nicht besonders wenig vorhanden gewesen war.

... durch Ammoniak wieder erzeugte Barytniederschlag kann nun leicht ...er auf Phosphorsäure und Kleesäure untersucht werden. Man sammelt denselben in ein Filter, süsst ihn mit Wasser aus, durchsticht das Filter mit einem Glasstabe, spült den Niederschlag mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, fügt etwas Schwefelsäure zu, schüttelt tüchtig und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit portionenweise auf Phosphorsäure durch unmittelbare Zufügung von einer ammoniakalischen Magnesiasalzlösung, — auf Kleesäure mittelst einer Gypslösung nach vorgängiger Ansäuerung durch Essigsäure geprüft.

XI. Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd wird als Reagens in Form von wässeriger Lösung angewandt, welche zu diesem Behufe durch Auflösen von 1 Th. geschmolzenem Salze (sogenanntem Höllenstein) in 50 Th. destillirten Wassers bereitet wird. Es ist eine farblose neutrale Flüssigkeit, die auch bei grössester Verdünnung durch Chlorwasserstoffsäure eine weisse Trübung erleidet, welche beim Zusatz von Salmiakgeist sehr schnell wieder verschwindet.

Salpetersaures Silberoxyd als Reagens.

§ 459. Behufs der Vornahme der Prüfung wird eine Probe von der ursprünglichen Flüssigkeit oder Auflösung, falls dieselbe nicht schon an und für sich sauer reagirt, mit Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert (sollte hierbei irgend welche Trübung eintreten, so muss die Mischung zunächst wieder klar filtrirt und etwa entwickelter Schwefelwasserstoff durch Erwärmen ausgetrieben werden) und darauf etwas Weniges von der salpetersauren Silberoxydflüssigkeit zugesetzt werden — tritt keine Fällung ein, so gehört der fragliche Körper nicht zu denen, welche bei vorwaltender Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Silberlösung gefällt werden (Chlor-, Brom- und Iodmetalle oder Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff). Entsteht jedoch eine weisse Trübung (Chlor-, Brom- oder Iodsilber, letzteres hat einen Strich ins Gelbliche), so müssen zur näheren Ausmittelung nachstehende specielle Prüfungen vorgenommen werden.

nächst mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt, erwärmt und von dem entstandenen Niederschlage klar abfiltrirt werden.

Der Schwefelsäure ähnlich verhalten sich gegen Auflösungen von Baryumsalzen Selensäure und Kieselfluorwasserstoffsäure; sie veranlassen ebenfalls die Entstehung von in freier Salzsäure oder Salpetersäure unlöslichen Niederschlägen (selensaurer Baryt und Kieselfluorbaryum), was unter Umständen, obwohl allerdings sehr selten, zu einem Irrthum führen könnte.

Der selensaure Baryt wird beim Kochen mit Salzsäure zersetzt und verschwindet unter Auftreten von Chlor, welches entweicht, und von selenigsaurem Baryt, welcher von der übrigen Salzsäure gelöst wird. Schwefelwasserstoffwasser veranlasst nun in der Flüssigkeit einen röthlichgelben Niederschlag (Selen mit Schwefel gemengt), welcher durch Ammoniak nicht aufgenommen wird (Unterschied von Schwefelarsen). Aehnlich wirken schweflige Säure und Zinnchlorürlösung, wenn sie der salzsauren Abkochung zugesetzt werden. Auch treten dieselben Reactionen ein, wenn etwas von der ursprünglichen Flüssigkeit mit Salzsäure gekocht und dann nachträglich mit den genannten Reagentien geprüft wird.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure giebt keinen Niederschlag, wenn anstatt mit der Lösung eines Baryumsalzes mit der Lösung eines Strontiumsalzes die Prüfung ausgeführt wird, was aber in Bezug auf Schwefelsäure in vorliegendem Falle gleichgültig ist. Auch ist der Kieselfluorbaryumniederschlag daran erkenntlich, dass er, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wie alle Kieselfluormetalle, Fluorwasserstoff- und Kieselfluorgas ausgiebt, welche an der Luft starke Nebel bilden und das Glas ätzen, wenn der Versuch in einem mit Glas bedeckten Platingefässe vorgenommen wird.

Phosphorsäure.

Phosphorsäure. Eine kleine Probe von der Flüssigkeit wird durch einige Tropfen Aetzammoniak alkalisch gemacht, darauf von einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Auflösung von salpetersaurer Magnesia zugefügt — eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia) giebt, bei Abwesenheit von Arsensäure, die Gegenwart von Phosphorsäure zu erkennen. — Erleidet die fragliche Flüssigkeit durch den vorgängigen nothwendigen Zusatz von Ammoniak eine Trübung, so ist die Prüfung in dieser Weise natürlich unausführbar. Man muss in solchem Falle verfahren, wie eingangs angegeben, d. h. die fragliche Lösung mit kohlensaurem Natron in Ueberschuss kochen, filtriren und mit dem Filtrat die Prüfung vornehmen, oder besser noch, man stellt die Molybdänprobe an, indem man einen Tropfen von der fraglichen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, die Mischung erhitzt und hierauf von einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak zufügt — die Anwesenheit von Phosphorsäure giebt sich durch eine gelbe Färbung und einen bald darauf eintretenden ähnlichen Niederschlag unzweifelhaft (bei Abwesenheit von Arsensäure) zu erkennen, oder endlich, man sondert den durch Ammoniak erzeugten und durch einen Ueberschuss desselben nicht wieder gelösten Niederschlag ab und untersucht ihn für sich auf Phosphorsäure (vgl. S. 157). — Neuerdings hat W. Knop auf das essigsaure Uranoxyd aufmerksam gemacht, als auf ein Reagens für Phosphorsäure, welches alle Vortheile der ammoniakalischen Magnesialösung und des molybdänsauren Ammoniaks verbindet, indem es aus jedweder sauren, zuvor durch Schwefelwasserstoff behandelten, darauf mit einem Ueberschuss von essigsaurem Ammoniak und von Essigsäure versetzten und erwärmten phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit alle Phosphorsäure in Gestalt einer gelblichweissen ammoniakhaltigen Verbindung ($NH^4O\,2Ur^2O^3 + PO^5 + Aq.$) niederschlägt, welche beim Glühen $2Ur^2O^3, PO^5$ hinterlässt, dessen Phosphorsäuregehalt 20 %, also ⅕ des ganzen Gewichts des Glührückstandes beträgt. Das Reagens selbst stellt man sich am besten dar durch Auflösen des mittelst Ammoniaks in Uranoxydlösung gewonnenen Niederschlages (Uranoxyd-Ammoniak) in concentrirtem Essig. Man kann aber auch eine salzsaure Lösung anwenden: man versetzt in solchem Falle die zu prüfende salzsaure Flüssigkeit zunächst mit einem Uebermaasse von flüssigem essigsauren Ammoniumoxyd, dann mit verdünnter Essigsäure und hierauf mit dem Reagens.

Kleesäure.

Oxalsäure. Eine kleine Probe von der Flüssigkeit wird, wenn sie sauer ist, mit einer Auflösung von essigsaurem Natron, wenn neutral oder alkalisch, mit verdünnter Essigsäure versetzt und endlich eine geringe Menge aufgelösten essigsauren Kalks zugefügt — eine weisse Trübung verräth das Vorhandensein von Kleesäure.

Borsäure. Man lässt auf einem Platinblech etwas von der Flüssigkeit eintrocknen, giebt zu dem Rückstande einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure, darauf Weingeist zu und zündet diesen an — bei Vorhandensein von Borsäure erscheint die Flamme des Weingeistes grün gefärbt, besonders am Saume und kurz vor dem Verlöschen. Diese Probe kann auch unmittelbar mit dem festen Körper ausgeführt werden, wofern derselbe nur kein Kupfer enthält. *und Borsäure.*

Wenn bei der oben beschriebenen allgemeinen Prüfung einer neutralen Lösung mit salpetersaurem Baryt ein Niederschlag entstand, so kann auch unmittelbar, behufs weiterer Prüfung, zu der trüben Flüssigkeit verdünnte Salpetersäure zugefügt werden — verschwindet die Trübung, so ist Schwefelsäure nicht vorhanden; verschwindet sie nicht, oder wenigstens doch nicht vollständig, so ist Schwefelsäure (und möglicherweise Solensäure) anwesend. *Prüfung eines durch salpetersauren Baryt erzeugten Niederschlages.*

Man kann nun hierauf die saure Flüssigkeit von dem zurückgebliebenen Niederschlage abfiltriren und das saure Filtrat von Neuem mit Ammoniak neutralisiren — bleibt alles klar, so kann nicht wohl eine erhebliche Menge von Phosphorsäure oder Kleesäure nebenbei vorhanden gewesen sein, weil sonst der durch die freie Salpetersäure in Auflösung übergeführte phosphorsaure und kleesaure Baryt beim Abstumpfen der freien Säure von Neuem zum Vorschein gekommen sein würde. Mit dem borsauren Niederschlage ist dies nicht so ganz gewiss, weil der borsaure Baryt in dem entstandenen Ammoniumsalz ziemlich reichlich löslich ist, daher auch beim Zusatze von Ammoniak zu der sauren Flüssigkeit gar nicht wieder zum Vorscheine kommt, wenn nicht besonders wenig freie Säure vorhanden gewesen war.

Der durch Ammoniak wieder erzeugte Barytniederschlag kann nun leicht weiter auf Phosphorsäure und Kleesäure untersucht werden. Man sammelt denselben in ein Filter, süsst ihn mit Wasser aus, durchsticht das Filter mit einem Glasstabe, spült den Niederschlag mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, fügt etwas Schwefelsäure zu, schüttelt tüchtig und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit portionenweise auf Phosphorsäure durch unmittelbare Zufügung von einer ammoniakalischen Magnesiasalzlösung, — auf Kleesäure mittelst einer Gypslösung nach vorgängiger Ansäuerung durch Essigsäure geprüft.

XI. Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd wird als Reagens in Form von wässeriger Lösung angewandt, welche zu diesem Behufe durch Auflösen von 1 Th. geschmolzenem Salze (sogenanntem Höllenstein) in 50 Th. destillirten Wassers bereitet wird. Es ist eine farblose neutrale Flüssigkeit, die auch bei grössester Verdünnung durch Chlorwasserstoffsäure eine weisse Trübung erleidet, welche beim Zusatz von Salmiakgeist sehr schnell wieder verschwindet.

§ 459. Behufs der Vornahme der Prüfung wird eine Probe von der ursprünglichen Flüssigkeit oder Auflösung, falls dieselbe nicht schon an und für sich sauer reagirt, mit Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert (sollte hierbei irgend welche Trübung eintreten, so muss die Mischung zunächst wieder klar filtrirt und etwa entwickelter Schwefelwasserstoff durch Erwärmen ausgetrieben werden) und darauf etwas Weniges von der salpetersauren Silberoxydflüssigkeit zugesetzt werden — tritt keine Fällung ein, so gehört der fragliche Körper nicht zu denen, welche bei vorwaltender Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Silberlösung gefällt werden (Chlor-, Brom- und Iodmetalle oder Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff). Entsteht jedoch eine weisse Trübung (Chlor-, Brom- oder Iodsilber, letzteres hat einen Strich ins Gelbliche), so müssen zur näheren Ausmittelung nachstehende specielle Prüfungen vorgenommen werden. *Salpetersaures Silberoxyd als Reagens.*

[illegible] durch Silberlösung getrübten Probe wird Aetzammoniak [illegible] Reaction tropfenweis zugefügt — verschwindet hier- [illegible] und vollständig, so hat man es sehr wahrscheinlich [illegible] zu thun. — Hierbei ist aber zu bemerken, dass, [illegible] des basischen Bestandtheils als solchen, ein Kör- [illegible] welcher durch Ammoniak niedergeschlagen wird [illegible] Wismuth, Quecksilber, Eisen, Mangan), derselbe vor [illegible] beschriebenen Prüfung entfernt werden muss. Zu die- [illegible] die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen [illegible] erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salpetersäure [illegible] Silberlösung zugefügt u. s. w. Oder man sammelt den durch [illegible] der sauren Flüssigkeit erzeugten Niederschlag in einem Filter, [illegible] wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser gut aus, durch- [illegible] das Filter, spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche (Fig. 173) in ein Kölbchen ein und prüft nun durch allmäligen Zusatz von Salmiakgeist dessen Löslichkeit in diesem Reagens. — Bromsilber bedarf zur Lösung viel Salmiakgeist, Iodsilber ist fast gänzlich unlöslich.



Iod. Ist bei dem vorhergehenden Versuche durch ein Uebermaass an Ammoniak der Niederschlag nicht verschwunden, so hat man es wahrscheinlich mit einer Iodverbindung zu thun, wovon man sich noch ganz speciell folgendermaassen überzeugen kann. Man setzt zu einer kleinen Probe von der Lösung etwas frischbereiteten Stärkekleister, darauf verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und endlich tropfenweise gutes Chlorwasser zu — das Vorhandensein eines Iodmetalls giebt sich durch Bläuen der Mischung zu erkennen (vgl. S. 142). Oder man sammelt den durch Salmiakgeist nicht aufgenommenen Niederschlag in einem Filter, süsst aus, spült dann, nachdem das Filter durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, lässt absetzen, giesst ab, giebt auf den Rückstand gutes Chlorwasser und schüttelt tüchtig — die Flüssigkeit färbt sich durch ausgeschiedenes Iod bräunlich und giebt dann beim Zusatze von Chloroform solches an letzteres ab.

Brom. Bei Abwesenheit von Iod erkennt man das Vorhandensein eines Brommetalls dadurch, dass man zu etwas von der concentrirten wässerigen Lösung des fraglichen Körpers gutes Chlorwasser und dann Aether zufügt — war eine Bromverbindung vorhanden, so wurde durch Chlor das Brom frei gemacht und letzteres vom Aether aufgenommen, welcher nun als eine gelb gefärbte Flüssigkeit auf der Salzlösung aufschwimmt. Hatte man bei der vorhergehenden Prüfung Iod aufgefunden, so muss es, bevor die Prüfung auf Brom ausgeführt werden kann, fortgeschafft werden, und zwar entweder in der Form von Kupferiodür oder mittelst Chloroforms (vgl. S. 62). Oder man verfährt folgendermaassen: Man macht die Flüssigkeit, wenn sie alkalisch sein sollte, durch einige Tropfen Salzsäure sauer, fügt etwas dünnen, durchaus gleichmässigen Stärkekleister (1 Stärke auf 50 Wasser) hinzu und darauf tropfenweise schwaches Chlorwasser, bis die Iodreaction eintritt. Man fährt mit dem Zusatz von Chlorwasser fort. Ist nun Iod allein vorhanden, so geht die indigblaue Farbe der Stärke allmälig in eine weinrothe über, welche Farbe immer heller roth wird, bis die Stärke entfärbt ist und bei weiterem Zusatz von Chlorwasser eine gelbe Färbung eintritt. Geht aber die blaue Farbe der Iodstärke nicht in's Weinrothe über, sondern in's Bräunliche, in's Orange und zuletzt in's Gelbe, so kann man sicher auf die Gegenwart von Brom schliessen. Es beruht diese Reaction darauf, dass das Chlor die Iodverbindung früher zersetzt, als die Bromverbindung. Sowie die Zersetzung dieser letzteren beginnt, entsteht Bromiod, welches die Stärke orange färbt, während diese durch Brom allein nur schwachgelb gefärbt wird (Th. Marsson). — Oder man sammelt den aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Salpetersäure wieder abgeschiedenen Silberniederschlag in einem Filter, süsst aus, spült mittelst der Spritzflasche (Fig. 173) wieder in den Reagircylinder ein, giesst ab, giebt gutes Chlorwasser und, nach tüchtigem Schüt-

teln, Aether zu — letzterer nimmt das frei gewordene Brom auf und färbt sich gelb. Enthält eine Flüssigkeit gleichzeitig ein Iod-, Brom- und Chloralkalimetall, und es wird derselben allmälig von einer Höllensteinlösung zugefügt, so fällt zunächst nur Iodsilber nieder, später, wenn alles Iodalkalimetall zersetzt ist, Bromsilber und endlich auch Chlorsilber. Es ist daher leicht, auf diese Weise die einzelnen Niederschläge behufs näherer Untersuchung einigermaassen zu sondern und zu concentriren.

Die Höllensteinlösung giebt, ausser mit Chlor-, Brom- und Iodalkalimetallen, noch mit Bromsäure- und Iodsäuresalzen, mit Rhodan-, Cyan- und Cyaneisenalkalimetallen in Salpetersäure unlösliche weisse Niederschläge. Werden diese Niederschläge in Wasser vertheilt, etwas Aetzkaliflüssigkeit zugefügt und darauf Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, so geht das Silber in Schwefelsilber über, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die entsprechende Kaliumverbindung, und giebt, in angemessener Weise geprüft, die entsprechenden Reactionen. Uebrigens hat sich im Laufe der vorgängigen, behufs der Aufsuchung der basischen Bestandtheile ausgeführten, Prüfung die An- oder Abwesenheit der betreffenden Säuren oder Säurestellvertreter bereits kundgegeben, mit Ausnahme vielleicht des Rhodans, welches, wenn als Rhodanwasserstoff oder Rhodanalkalimetall vorhanden, durch die Reaction auf verdünnte Eisenoxyd- oder chloridlösung leicht erkenntlich.

XII. Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul.

Erkennung von Salpetersäure.

§ 460. Die Prüfung mit diesem Reagens hat zum Zwecke, die An- oder Abwesenheit eines Salpetersäuresalzes zu erkennen. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, filtrirt, wenn hierdurch eine Fällung stattgefunden, und von dem Filtrat darauf tropfenweise unter Umrühren zu einer Mischung aus gleichen Raumtheilen von einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und concentrirter Schwefelsäure zugefügt — ist Salpetersäure vorhanden, so nimmt die Mischung eine mehr oder weniger röthliche bis dunkelkaffeebraune Färbung an (vgl. S. 334). Bei Anwesenheit eines Iod- oder Bromalkalimetalles kann diese Prüfungsweise jedoch nicht unmittelbar befolgt werden, weil durch das frei werdende Iod oder Brom beim Zusatze von concentrirter Schwefelsäure die Reaction auf Salpetersäure verdeckt wird. Man muss zunächst das Iod oder Brom entfernen durch Ausfällung mittelst schwefelsaurer Silberoxydlösung (vgl. z. B. S. 442. d.).

Es hat eine Schwärzung stattgefunden.

XIII. Prüfung mit neutraler schwefelsaurer Eisenoxydlösung.

Prüfung auf organische Säuren.

[Bei der Anwendung dieses Reagens, dessen Bereitung S. 539 mitgetheilt ist, ist es erforderlich, dass die zu prüfende Flüssigkeit farblos sei und auch keine durch verdünnte Schwefelsäure fällbare Substanzen enthalte. Gegenfalls wird die Auflösung mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, erwärmt, filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten concentrirt und hierauf folgendermaassen geprüft.]

§ 461. Eine kleine Probe von der Auflösung des fraglichen Körpers wird, wenn sie nicht schon an und für sich neutral ist, entweder mit Aetzammoniak oder mit verdünnter Schwefelsäure möglichst genau neutralisirt und darauf etwas Weniges von dem Reagens zugefügt.

a) Die Mischung bleibt ungetrübt, färbt sich nur wenig gelb, und Aetzammoniak ruft keine Fällung von Eisenoxydhydrat darin hervor — man hat es mit einem Salz zu thun, dessen Säure den sogenannten

Fruchtsäuren (Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Aepfelsäure) angehört. Mittelst sauren schwefelsauren Kali's können die beiden ersteren von den letzteren unterschieden werden, mittelst Gypslösung lassen sich Citronensäure und Aepfelsäure unterscheiden.

Weinsaures und traubensaures Alkali geben beide mit saurem schwefelsauren Kali einen krystallinischen Niederschlag; weinsaures Alkali giebt mit Gypslösung entweder keinen oder einen weissen Niederschlag, welcher beim Zusatze von Salmiaklösung wieder verschwindet; traubensaures Alkali giebt mit Gypslösung bald einen Niederschlag, welcher durch Salmiaklösung nicht aufgenommen wird.

Citronsaures und äpfelsaures Alkali geben mit saurem schwefelsauren Kali keinen Niederschlag, ebenso auch nicht mit einer ammoniakalischen Gypslösung; wird aber letztere Mischung erhitzt, so tritt bei ersterer Säure eine weisse Trübung ein, nicht aber bei letzterer.

Prüfung auf organische Säuren mittelst Eisenoxydlösung.

b) Die Mischung bleibt ungetrübt, erscheint aber roth gefärbt — man hat es mit einer essigsauren oder ameisensauren Verbindung zu thun. Mittelst salpetersaurer Silberoxydlösung, oder auch eines Gemisches aus Weingeist und concentrirter Schwefelsäure können beide von einander unterschieden werden, vgl. S. 293.

Ausser den Lösungen der essigsauren und ameisensauren Alkalien erleiden auch die Lösungen der Rhodanalkalimetalle und schwefeligsauren Alkalien durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd eine rothe Färbung. Die rothe Färbung durch das entstandene Eisenrhodanid ist aber viel dunkler und verschwindet nicht bei verhältnissmässig grossem Zusatze von Salzsäure; die von schwefeligsaurem Eisenoxyd herrührende Färbung ist nur von geringer Dauer und verschwindet, besonders beim Erwärmen, bald in Folge der Ueberführung des Eisenoxyds in Eisenoxydul; dasselbe ist mit der violett-rothen Färbung der Fall, welche schwefelsaures Eisenoxyd in einer Lösung von unterschwefeligsaurem Alkali veranlasst. (Die An- oder Abwesenheit der schwefeligen oder unterschwefeligen Säure hat sich übrigens bereits bei den vorangegangenen Prüfungen [S. 738] ergeben.)

c) Die Mischung wird durch Bildung eines voluminösen rostfarfarbenen Niederschlages getrübt, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit farblos erscheint — man hat es mit einem bernstein- oder benzoësauren Salze zu thun. Bernsteinsaures Alkali, in conc. Lösung mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, wird nicht getrübt; benzoësaures Alkali giebt unter gleichen Verhältnissen einen Niederschlag von Benzoësäure.

d) Die Mischung färbt sich blauschwarz und giebt einen ähnlichen Niederschlag — dies giebt die Anwesenheit von Gerb- oder Gallussäure zu erkennen. Die erstere Säure bringt in Leimlösung einen voluminösen Niederschlag hervor, die letztere nicht.

B. Der Körper ist in Wasser nicht löslich.

Prüfung von in Wasser unlöslichen Körpern.

§ 462. Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure. Man giesst in einen Probircylinder etwas reine Chlorwasserstoffsäure von 25 % Säuregehalt, giebt hierauf von dem feingepulverten fraglichen Körper messerspitzeweise hinzu und beobachtet die Erscheinungen, welche sich hierbei sowohl Anfangs in der Kälte, als auch bei nachträglichem, allmälig bis zum Sieden gesteigertem Erwärmen darbieten.

a) Die Einwirkung ist von einer Gasentwickelung begleitet, nämlich:

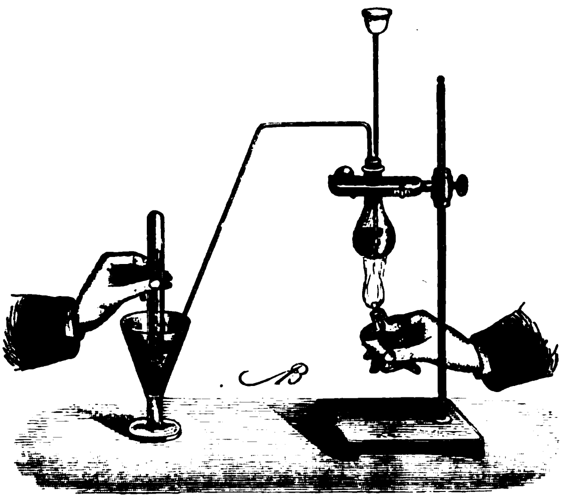
α) Entwickelung von Kohlensäuregas, welches an der Geruchlosigkeit, Nichtentzündlichkeit und der weissen Trübung, die dadurch in Kalkwasser veranlasst wird, als solches sich erkennen lässt. Der geprüfte Körper ist oder enthält ein in Wasser unlösliches kohlensaures Salz (zu diesen gehören alle kohlensauren Salze, welche eine andere Basis als Kali, Natron, Lithion und Ammoniak als Grundlage enthalten), oder möglicher Weise auch ein cyansaures Salz (vgl. S. 737).

β) Entwickelung von Wasserstoffgas, welches an dem eigenthümlichen mehr oder weniger widerlichen Geruche und der Entzündlichkeit bei Annäherung

eines brennenden Körpers erkenntlich ist — man hat es mit einem pulverigen, die Chlorwasserstoffsäure unter den eben erwähnten Erscheinungen zersetzenden Metalle (Eisen, Zink, Zinn, Cadmium), welches in solchem pulverigen Zustande nicht wohl immer unmittelbar als metallisch erkannt werden kann, zu thun.

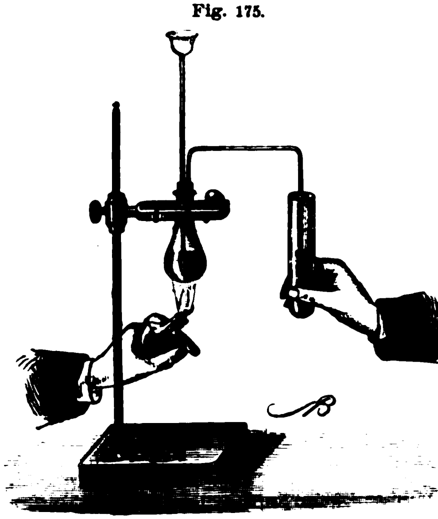
Um den Versuch der Entzündlichkeit gefahrlos und mit Umgehung jeder Täuschung auszuführen, kann man sich der nebenstehenden kleinen Vorrichtung (Fig. 174) bedienen. Man

Fig. 174.



giebt die Salzsäure in das Kölbchen, passt den Kautschuckstöpsel mit Trichter- und Gasausführungsröhre auf, schüttet dann zunächst einige Körnchen zweifach-kohlensaures Natron ein, um durch die sich alsbald entwickelnde Kohlensäure die atmosphärische Luft auszutreiben, darauf 1 — 1½ Grmm. von dem zu prüfenden grauen oder schwarzen Körper, spült mit etwas Salzsäure nach, erwärmt gelinde, lässt das austretende Gas in einem mit verdünntem Salmiakgeist oder stark verdünnter Kalilösung, um Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas zu binden, gefüllten Cylinderglase sich ansammeln und prüft dann dessen Entzündlichkeit. Das Auftreten von Wasserstoff ist bei ursprünglicher Abwesenheit von Schwefelwasserstoffgase auch an dem Auftreten des letzteren Gases erkenntlich, wenn dem sauren Gemische etwas schwefelige Säure oder von einem schwefeligsauren Salze zugesetzt wird.

Fig. 175.



γ Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, das so leicht durch den Geruch oder einen in Bleiwasser getauchten Streifen weissen Papiers oder mittelst einer etwas alkalisch gemachten Lösung von Nitroprussidnatrium sich erkennen lässt. Der fragliche Körper ist oder enthält in solchem Falle ein in Wasser unlösliches, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbares Schwefelmetall. Zu den Verbindungen der Art gehören besonders Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink, Schwefel-

cadmium, Schwefelzinn und Schwefelantimon. Noch manch talle werden zwar bei fortgesetztem Erhitzen mit Salzsäure wickelung von Schwefelwasserstoff aufgelöst, jedoch so s Schwefelwismuth, Schwefelkupfer), dass die während des K Salzsäuredämpfe das Gas durch den Geruch kaum deutlich tet man aber die Dämpfe in eine wässerige Lösung von ars so giebt sich der Schwefelwasserstoff durch eine gelbe dieser letztern zu erkennen. Die salzsaure Flüssigkeit kann Verdünnen mit Wasser u. s. w. näher untersucht werden.

Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure.

δ) Entwickelung von Chlor, welches durch den und bequemer mittelst eines Streifens gestärkten Papiers, verdünnte Iodkaliumlösung getaucht worden, erkannt werd auf ein Hyperoxyd eines Schwermetalls (Braunstein, Nickel- rothes und braunes Bleihyperoxyd), gewisse in Wasser unlö saure und chromsaure Salze. Die in Wasser unlöslichen Bro salze werden durch Kochen mit einer Auflösung von kohlens die Säure geht in die Lösung über, und die abgeschiedene petersäure löslich. Von den Chromsäuresalzen werden m Gewerben als Farbematerialien benutzt (Chromgelb, Chro Die letzteren sind besonders daran erkenntlich, dass sie e wahrnehmbare Chlorentwickelung veranlassen, wobei die Fl grüne Farbe annimmt. Diese Farbewandlung tritt beson sobald ein wenig Weingeist zugefügt wird.

ε) Entwickelung von Cyanwasserstoffgas, w Geruch wahrnimmt, noch unzweifelhafter und gefahrlos wahrnehmbar machen kann: Man verschliesst den Probirc chen (S. 722 Fig. 164) mit einem tubulirten Kautschuckpfro eines in diesen eingepassten Gasableitungsrohres die sich entwickelnden Dämpfe in etwas verdünnte Kalilauge, ve einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und darau permanenter blauer Niederschlag beweist, dass die entwick serstoff enthielten (vgl. S. 740) und dass man es somit m wasserstoffsäure in der Siedehitze mehr oder weniger l Wasser unlöslichen Cyanmetalle zu thun hat. — Manche v löslichen Cyanmetallen sind durch Chlorwasserstoffsäure weitere Untersuchung der Lösung unterliegt in solchem F Austreibung des Cyanwasserstoffs keiner Schwierigkeit. A nur sehr schwierig vollständig zersetzt, so z. B. die Doppelv eisen mit anderen Cyanschwermetallen. Diese werden Be chung entweder für sich allein in einem flachen Schälche Eisenblech geröstet, oder durch Erhitzen und Glühen mit s niumoxyd zersetzt und der Rückstand dann successiv mit ausgezogen. Oder man kocht eine Probe von dem fraglic mässig concentrirter Natronlauge, setzt dann eine angeme kohlensaures Natron zu, kocht abermals, verdünnt mit W dem Filtrate findet sich nun Kaliumeisencyanür oder Kaliu nach der Uebersättigung mit Essigsäure mittelst Eisenlösung in dem Rückstande ist das andere Metall als Oxyd oder k enthalten und kann durch Behandlung mit Salzsäure in Lösu

b) Die Säure hat eine vollständige Lösu giesst die Lösung in ein anderes Probirglas über, zwanzigfache Menge Wasser findet.

Es findet eine weisse Trübung statt: dann ist A oder auch Kupferoxydul (Kupferchlorür) vorhanden (vgl. S.

Es findet keine Trübung statt: dann ist kaum A vorhanden. Man fährt mit Untersuchung der mit Wasser in der Weise fort, wie S. 743, unter IV., angegeben.

Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure.

c) Die Chlorwasserstoffsäure hat den Körper scheinbar zersetzt, die Auflösung ist aber nicht klar.

Es hat sich darin eine weisse, mehr oder weniger deutlich krystallinische Substanz abgeschieden, welche mehr oder weniger leicht gelöst wird, wenn man Wasser zusetzt und erwärmt. Dies ist z. B. der Fall, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper ein in Wasser unlösliches Baryt- oder Bleisalz oder überhaupt eine in Wasser unlösliche Bleiverbindung ist oder war. Die mit Wasser verdünnte und hierdurch klar gewordene Lösung wird in gewöhnlicher Weise weiter geprüft.

Es hat sich in der salzsauren Flüssigkeit ein weisser pulveriger oder käsig-flockiger Niederschlag gebildet, welcher durch vieles Wasser weder in der Wärme noch in der Kälte verschwindet. Dies wird z. B. der Fall sein, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper eine in Wasser unlösliche Quecksilberoxydul- oder Silberoxydverbindung war. Die nähere Erforschung geschieht dann am besten entweder auf trockenem Wege (S. 742 Anm.), oder indem man eine frische Probe von der Substanz mit offic. Salpetersäure behandelt, wodurch alle in Wasser unlösliche Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze gelöst werden, und die Lösung dann in gewöhnlicher Weise weiter prüft.

Es hat sich ein aufgequollener gallertartiger Körper abgesondert. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich Kieselsäure, wie man leicht constatiren kann, wenn man die trübe Lösung eintrocknen lässt, den Rückstand mit etwas mässig verdünnter Salzsäure befeuchtet und dann Wasser hinzufügt. Die Kieselsäure bleibt als weisses Pulver zurück, welches für sich auf der Kohle erhitzt keine Veränderung erleidet, mit Soda aber zu einer klaren Perle sich schmelzen lässt (S. 727).

Es hat eine theilweise Lösung stattgefunden, das ungelöst Zurückgebliebene ist im äussern Ansehen (z. B. Farbe) verschieden von dem ursprünglichen Körper oder auch nicht. Man hat es höchst wahrscheinlich mit einem Gemenge zu thun. Man zieht durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure in der Wärme alle in letzterer löslichen Gemengtheile aus, prüft dann die Lösung und das Ungelöste für sich.

Man vgl. ausserdem § 462 a (γ, ε) und d.

d) Die Chlorwasserstoffsäure scheint gar nicht, oder doch nur sehr wenig auf den Körper einzuwirken.

α) Die betreffende Substanz ist farbig und möglicherweise ein durch Salzsäure gar nicht oder doch nur sehr schwierig zersetzbares Schwefelmetall, z. B. gelbes und rothes Schwefelarsenik, goldfarbenes Schwefelzinn (Musivgold), natürliches Schwefeleisen (Schwefelkies, Kupferkies), schwarzes und rothes Schwefelquecksilber (Zinnober), schwarzes Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelmolybdän (Molybdänglanz), Schwefelsilber (Silberglanz, Fahlerze) u. s. w. (vgl. S. 767).

Man übergiesst eine Probe von der feingepulverten Substanz mit Salzsäure, erwärmt und fügt währenddem chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, indem man mit dem Zusatze einer neuen Portion wartet, bis die erstere vollständig zerlegt, also der Geruch nach Chlor nicht mehr wahrnehmbar ist. Man fährt damit behutsam fort bis zu etwa dem zwanzigsten Theile vom Betrage der angewandten Salzsäure. Bei solcher Behandlung werden die Schwefelmetalle in Chlorverbindungen, der Schwefel theilweise in Schwefelsäure übergeführt. Die Gegenwart dieser letztern in der Flüssigkeit wird daher unzweifelhaft das Vorhandengewesensein eines Schwefelmetalls (vorausgesetzt die Abwesenheit von freiem Schwefel) beweisen. Um dies nun zu constatiren, verdünnt man etwas von der Flüssigkeit mit Wasser und prüft mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Ist diese Prüfung bejahend ausgefallen, so wird nachträglich die Art des zurückgebliebenen (Chlorsilber) oder in die Flüssigkeit übergegangenen Chlormetalls nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser festgestellt.

β) **Die Substanz ist farbig, aber kein Schwefe steht mehr oder weniger der Einwirkung von Sa mit chlorsaurem Kali.**

Erkennung von Kohle und Graphit,

Kohlenstoff im Zustande von Kohle (gebrannter Ru sind **schwarz**, werden durch Wasser, Chlorwasserstoffsäur saurem Kali gar nicht angegriffen. Beim Erhitzen auf Plati geist- oder Gasflamme erleidet der Graphit keine merkl vermindert sich nur sehr wenig, die Kohle erglüht, vergli Sehr fein gepulvert, mit schwefelsaurem Kali gemengt un tiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge er die Bildung von Schwefelkalium, welches mittelst Nitroprus nachzuweisen ist.

von Chromoxyd,

Geglühetes Chromoxyd. Es ist **grün**, erleidet du auf der Kohle keine Veränderung, wird auf dem Platindr äussern und innern Flamme zu einem grünen Glase aufge der äussern Flamme ein dunkelbraungelbes Glas, das bei d sichtig gelb, im Reductionsfeuer aber grün wird. — Ae Chromoxyd widerstehen noch mehrere natürliche Chrom Einwirkung der Salzsäure, so z. B. das sogenannte Chrom Chromerz), eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxy häufig theilweise durch Thonerde und Eisenoxyd ersetzt i saurem schwefelsauren Kali im Platintiegel geschmolzen, we und der Einwirkung von Salzsäure zugänglich, doch bleibt Theil des entstandenen schwefelsauren Chromoxyds unge mit einem Gemenge aus salpetersaurem Kali und kohlensa tiegel wird die Chromsäure oxydirt, welche bei nachherige ser eine gelbe Lösung von chromsaurem Alkali liefert (vgl

Gewisse blaue Mineralfarben, z. B. reines oder setztes Berlinerblau, Kobaltblau (Smalte, Thénard's Blau, blaue Farbe wird bei ersterem durch Erhitzen auf einem bei der Digestion mit Kalilauge zerstört; das letztere wid kungen.

γ) **Die Substanz ist weiss, wird aber beim Bef felammonium schwarz.**

Es kann sein:

von Chlorsilber,

Chlorsilber, Bromsilber, Iodsilber, Rhodan (letzteres wird durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber treten von Blausäure, welche durch den Geruch erkennba verbindungen liefern beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle ein Silberkorn. Alle werden durch Digestion mit farblos zersetzt unter Bildung von schwarzem Schwefelsilber, w und der entsprechenden Ammoniumverbindung, welche i nach Abdunsten des überschüssigen Schwefelammoniums nahme des Cyanammoniums, welches ebenfalls abdunstet) u werden kann. Das abgeschiedene Schwefelsilber wird bei Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel oxydirt dann leicht, das Silber zu constatiren.

Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür, rothes, g quecksilber, gelbes Iodblei, welche von officineller Salzs griffen werden, lassen sich ebenfalls in der zuletzt an zerlegen. Die Metalle werden als Schwefelmetall abgeschi gehen mit Ammonium verbunden in die Flüssigkeit über Verdunsten des überschüssigen Schwefelammoniums leicht werden.

von schwefelsaurem Bleioxyd.

Schwefelsaures Bleioxyd, welches ein Gemength sorten bildet. Auf der Kohle in der innern Löthrohrflamm giebt schwefelige Säure aus und wird zu Metall reducirt, sich erweist. Von Salzsäure und in Wasser gelösten Amm

geringer Menge aufgenommen, reichlich dagegen durch Lösungen von unterschwefligsaurem Natron, Aetznatron und Aetzkali. Diese Lösungen werden durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt. Mit Lösungen von kohlensaurem Natron oder Kali gekocht, geht es in kohlensaures Bleioxyd über, und die Flüssigkeit enthält nun schwefelsaures Alkali.

δ) Die Substanz ist weiss und wird durch Schwefelammonium nicht geschwärzt.

Es kann sein:

Zinnoxyd. Es ist weiss, schmilzt nicht auf der Kohle, giebt aber mit Soda und noch leichter mit einem Gemenge aus dieser und Cyankalium Metallkügelchen, welche in Salzsäure löslich sind und in dieser Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs und Goldchlorids leicht als aus Zinn bestehend erkannt werden können. — Aehnlich dem Zinnoxyd, d. h. ebenfalls unlöslich in Salzsäure und beim Erhitzen mit Soda auf Kohle zu Metall reducirbar, verhalten sich gewisse geglühte Sauerstoff-Antimonverbindungen. Das reducirte Metall ist durch seine Sprödigkeit und Unlöslichkeit in Salzsäure allein vom Zinn leicht zu unterscheiden. Erkennung von Zinnoxyd,

Schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Strontian. Beide sind weiss, schmelzen nicht auf der Kohle und geben auch keinen Beschlag, können aber leicht folgendermaassen erkannt werden: Man bereitet daraus mit gleichviel trockenem kohlensauren Natron und Gummischleim eine Masse und erhitzt diese auf der Kohle oder auf Platindraht in der innern Löthrohrflamme. Man zerreibt das Geschmolzene in einem kleinen Mörser mit etwas Wasser, giesst auf ein kleines Filter und prüft zunächst das Filtrat entweder mittelst blanken Silbers oder mittelst Nitro-Natrium-Eisencyanids auf Schwefelnatrium. Auf den Rückstand in dem Filter giesst man etwas erhitzte verdünnte Chlorwasserstoffsäure und prüft eine kleine Probe von dem Hindurchgeflossenen mit Gypslösung — eine augenblickliche Trübung giebt Baryt zu erkennen. Den übrigen Theil des Abgeflossenen dampft man zur Trockene ein, nimmt dann mit etwas starkem Weingeist auf und zündet hierauf diesen an — bei Anwesenheit von Strontian brennt der Weingeist mit schön rother Flamme. — Schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Strontian können auf trockenem Wege auch folgendermaassen unterschieden werden. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Perle von kohlensaurem Natron, giebt einen Tropfen eines aufgelösten Mangansalzes hinzu, schmilzt abermals in der äusseren Flamme um, so dass eine blaue Perle entsteht, und löst darin im Oxydationsfeuer so viel von dem schwefelsauren Salze auf, als die Perle aufzunehmen vermag. Bei Anwendung von schwefelsaurem Baryt behält die Perle, in Folge entstehenden mangansauren Baryts, ihre Farbe bei; bei Anwendung von schwefelsaurem Strontian entsteht kein mangansaurer Strontian, und die Perle erscheint nach der Abkühlung grau. schwefelsauren alkalischen Erden.

Behufs der Untersuchung auf nassem Wege wird die feingepulverte Substanz mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron ausgekocht, filtrirt und das Filtrat nach Uebersättigung mit Salpetersäure mit aufgelöstem salpetersauren Baryt auf Schwefelsäure geprüft. Der Rückstand im Filter wird sorgfältig ausgesüsst, darauf mit erwärmter verdünnter Salzsäure übergossen und ein Theil des nun abfliessenden Filtrats mit Gypslösung geprüft — bei Anwesenheit von Baryt entsteht sogleich, bei Strontian erst nach kurzer Weile eine weisse Trübung. Oder man lässt das übrige salzsaure Filtrat eintrocknen und nimmt dann mit höchstrectificirtem Weingeist auf. Letzterer löst das Chlorstrontium, wenn es vorhanden, auf und brennt, angezündet, mit purpurrother Flamme.

Fluorcalcium. Das Pulver ist weiss oder graulich-weiss, schmilzt auf der Kohle sehr schwer, giebt keinen Beschlag, wird im Reductionsfeuer nicht alkalisch, auch nicht hepatisch, schmilzt auf Platindraht mit Borax und Phosphorsalz sehr leicht zu einem klaren Glase. Fein zerrieben, dann auf dem Platinblech mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, giebt es Dämpfe von leicht erkenntlicher Fluorwasserstoffsäure aus (vgl. S. 93); der schwefelsaure Rückstand, mit Wasser aufgenommen, mit aufgelöstem essigsauren Natron versetzt und filtrirt, giebt eine Flüssigkeit, worin oxalsaures Ammoniak einen weissen Niederschlag veranlasst. Flussspath.

Um auf pyrochemischem Wege Fluorcalcium, überhaupt eine durch Salzsäure schwierig oder gar nicht aufschliessbare Fluorverbindung als solche zu erkennen, verfährt man am kürzesten nach folgendem von Berzelius angegebenen Verfahren: Man mengt eine kleine Probe davon mit etwas vorher geglühetem Phosphorsalz, bringt die Mischung in eine an beiden Enden offene etwas gekrümmte Glasröhre (Fig. 176) und erhitzt dieselbe mittelst des Löthrohrs, indem man die Stichflamme so darauf richtet, dass ein Theil davon durch den Luftstrom in die Röhre getrieben wird. Es wird durch den Wasserdampfgehalt der Flamme das Auftreten von wasserhaltiger Fluorwasserstoffsäure veranlasst, die durch die Röhre hindurchströmend nicht nur durch den Geruch, sondern auch daran erkannt werden kann, dass das Glas inwendig angegriffen und seiner ganzen Länge nach matt wird.

Fig. 176.

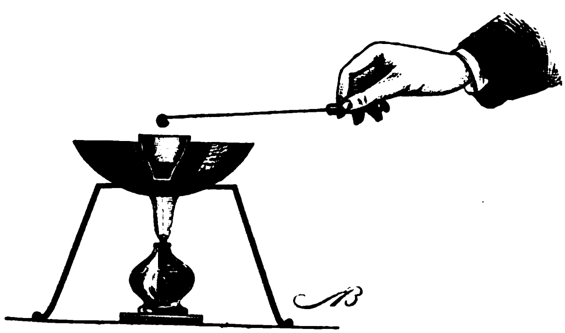


Erkennung von Kieselsäure.

Kieselsäure und gewisse kieselsaure Verbindungen. Die Kieselsäure selbst ist in der Löthrohrflamme unveränderlich, wird durch Phosphorsalz nicht aufgelöst, wohl aber von kohlensaurem Natron (Soda) unter starkem Brausen zu einem klaren Glase; doch ist es nothwendig, dass die Menge der Soda nicht zu gross gegen die der Kieselsäure sei. In den kieselsauren Salzen lässt sich vor dem Löthrohre die Kieselsäure am leichtesten durch die Behandlung mit Phosphorsalz erkennen. Die Basen werden beim Schmelzen in Phosphorsalz aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst bleibt und als eine halbdurchsichtige Masse in der noch flüssigen durchsichtigen Perle schwimmt. Soll die Untersuchung nicht bloss auf die Kieselzäure, sondern besonders auf die übrigen Bestandtheile sich erstrecken, so geschieht die Aufschliessung entweder mittelst Fluorwasserstoffs in dem S. 93 beschriebenen Apparat. Die schwefelsaure Mischung wird hierauf bei allmälig verstärkter Hitze abgedampft, wobei zuletzt die Platinschaale auf dem Boden schwach glühen kann, und die trockene Masse endlich nach vorgängiger Befeuchtung mit unverdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Wasser ausgezogen. Baryt, Strontian und Bleioxyd, wenn sie vorhanden waren, sind in dem ungelösten Rückstande enthalten, die übrigen Basen sind in die Lösung übergegangen und können, wie in § 452 u. ff. angeführt, aufgesucht werden. Die Kieselsäure ist als Kieselfluorwasserstoffsäure entwichen. Oder man schmilzt das feingepulverte fragliche Silicat mit seinem vierfachen Gewichte Barythydrat in einem Silbertiegel, nimmt die geschmolzene Masse mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, wodurch, mit Ausnahme der Kieselsäure, Alles gelöst wird.

Eine mikrochemische Erkennungsweise der Kieselsäure ist unlängst von Barford in Kopenhagen angegeben und wird folgendermaassen ausgeführt. Man mengt etwa 1 Decigrmm. und darüber mit dem doppelten Gewicht sehr fein

Fig. 177.



gepulverten kieselsäurefreien Flussspaths oder Kryoliths, übergiesst das Gemenge in einem kleinen Platintiegel mit 4—6 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure, er-

ärmt im Sandbade gelind und hält einen starken Platindraht, an dessen rundem sch ausgeglüheten Oehr ein Wassertropfen hängt, nahe über die Oberfläche ig. 177) — es überzieht sich dieser in Folge der Zersetzung des entweichenden ieselfluors bald mit einem weissen Häutchen von Kieselsäurehydrat.

C. Der Körper ist metallisch.

a) Prüfung auf trockenem Wege.

§ 463. Wenn der fragliche Körper in metallischem Zustande vor- gt, was in den meisten Fällen leicht am äussern Ansehen erkannt wer- n kann, so ist es jedenfalls zweckmässig, zunächst das Verhalten beim hitzen in der Glasröhre, am besten bei darüber strömendem trockenen asserstoffgase (welches man daher zu diesem Zwecke zunächst durch ncentrirte Schwefelsäure gehen lässt) (Fig. 178), und auf der Kohle vor Untersuchung metallischer Körper.

Fig. 178.



dem Löthrohre zu ermitteln, indem man hierdurch in sehr vielen Fällen sehr beachtenswerthe Andeutungen erhält.

1) Beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrome Prüfung auf trockenem Wege.

bildet sich im kältern Theile der Röhre *a* kein Sublimat: Abwesenheit von Quecksilber.

Es bildet sich ein Sublimat: Quecksilber, Cadmium, Tellur oder Arsen.

Das aus Quecksilber bestehende Sublimat bildet leicht verschiebbare Kügelchen, und zeigt sich in allen Fällen, wenn die fragliche metallische Substanz quecksilberhaltig ist, wie z. B. gewisse Spiegelbelege, zu Einspritzung anatomischer Präparate u. s. w. dienende leicht schmelzbare Quecksilberlegirungen.

Das Cadmiumsublimat bildet erstarrte Kügelchen und zuweilen wohl auch einen dunkelbraunen Anflug. Das Nichterscheinen beider beweist aber nicht immer die Abwesenheit von Cadmium.

Das sublimirte Arsen bildet einen grauschwarzen spiegelnden Anflug, dessen Nichterscheinen jedoch das Vorhandensein von Arsen nicht ausschliesst, besonders wenn dessen Menge wenig beträgt, wie z. B. im Schrote (vgl. S. 646).

Prüfung auf trockenem Wege.

Das Tellur erfordert zur Sublimation eine se setzt sich als kleine erstarrte Metallkügelchen an Glases an, oberhalb zeigt sich ein weisser Anflug.

2) Man erhitzt eine Probe von dem Metalle innern Löthrohrflamme und beobachtet, ob die Pro ob sich ein Beschlag oder kein Beschlag bildet, o wickelt.

Es findet weder Schmelzung, noch Besch irgend eine Veränderung der Probe statt. Die senheit von Antimon, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium, ebenso auch von Gold, Silber und Kupfer, und weist und Nickel hin.

Die Probe schmilzt, giebt aber keinen Bes auch keinen Geruch. Dies zeigt die Abwesenheit Wismuth, Cadmium und Arsen, und deutet auf Gold, Si

Die Probe schmilzt nicht, giebt aber ein und entwickelt den Geruch nach Knoblauch: A

Arsen verflüchtigt sich, ohne erst zu schmelzen mit arseniger Säure. Der Beschlag ist weiss, in dü weit entfernt von der Stelle, wo die Probe erhitzt blosses Erwärmen mit der Löthrohrflamme sogleich man ihn hastig mit der Reductionsflamme an, so schwachen hellblauen Scheine. Bei der Verflüchtigu nach Knoblauch wahrzunehmen. — Die Verbindung ren Metallen verhalten sich beim Erhitzen in de Kohle verschieden. Die arsenreichen Verbindunge der Luft ein Sublimat von metallischem Arsen, und ärmere Verbindungen, welche auch bei der höchste gehalt nicht fahren lassen. So verhalten sich nar des Arsens mit Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer. Au die arsenreichen Verbindungen daher auch leicht rakteristischen Knoblauchgeruch; bei den arsenär schwer, denselben deutlich wahrzunehmen. Werde ben sie oft nur arsenige Säure.

Die Probe schmilzt, giebt einen Beschlag, nen Geruch. Dieses deutet auf Antimon, Zink, Wism

Antimon auf Kohle erhitzt, schmilzt leicht, u zum Rothglühen der geschmolzenen Kugel gestei unterbrochen und die Kohle mit der flüssigen Met so erhält sich letztere eine lange Zeit in glühendem bei einen dicken weissen Rauch, welcher sich zum zuletzt um die Kugel herum in weissen perlmutter anlegt. Der Antimonbeschlag ist weiss, in dünnen ger weit entfernt von der Probe, als der Besch Durch gelindes Erhitzen mit der Oxydationsflamme farbigen Schein zu geben, von einer Stelle zur a aber die Reductionsflamme darauf, so verändert schwachen grünlichblauen Scheine. Ein Knoblauch wahrnehmbar, wenn das Antimon arsenhaltig ist, stattfindet.

Wismuth schmilzt sehr leicht und giebt auf welcher in der Wärme dunkelorangegelb, nach de in dünnen Lagen bläulichweiss ist. Der gelbe Bes Wismuthoxyd, der bläulichweisse, am weitesten vo kohlensaurem Wismuthoxyd. Der Wismuthoxydbes jeder Löthrohrflamme von einer Stelle zur andern t

oxyd auf der bis zum Glühen erhitzten Kohle reducirt, das reducirte Wismuth sofort wieder verflüchtigt und dabei von Neuem oxydirt wird; er besitzt aber nicht die Eigenschaft, im Reductionsfeuer seine Stelle mit farbigem Scheine zu verlassen.

Blei schmilzt leicht und giebt auf der Kohle einen Beschlag, welcher in der Wärme dunkelcitrongelb und in dünnen Lagen bläulichweiss ist. Der gelbe Beschlag besteht aus Bleioxyd, der bläulichweisse aus kohlensaurem Bleioxyd. Wird der gelbe Beschlag mit der Oxydationsflamme erhitzt, so verändert er seine Stelle aus demselben Grunde, wie Wismuthoxyd, und ohne einen farbigen Schein zu geben; wendet man aber die Reductionsflamme an, so verlässt er seine Stelle mit einem azurblauen Scheine.

Cadmium schmilzt leicht, entzündet sich im Oxydationsfeuer und brennt mit dunkelgelber Flamme und braunem Rauche, wobei die Kohle ziemlich nahe an der Probe mit Oxyd beschlagen wird. Dieser Beschlag erscheint nach völliger Abkühlung rothbraun, in dünnen Lagen orangegelb, und lässt sich, da das Cadmiumoxyd ziemlich leicht reducirbar und das Metall sehr flüchtig ist, mit jeder Flamme forttreiben, giebt aber dabei keinen farbigen Schein. Von der äussersten Grenze des Beschlages an erscheint die Kohle bisweilen pfauenschweifig bunt angelaufen.

Zink schmilzt leicht, entzündet sich im Oxydationsfeuer, verbrennt mit einer stark leuchtenden, grünlichweissen Flamme und dickem, weissem Rauch, wobei die Kohle mit Oxyd beschlagen wird. Der Beschlag befindet sich ziemlich nahe an der Probe; er ist in der Wärme gelb und nach völligem Erkalten weiss. Erhitzt man ihn mit der Oxydationsflamme, so leuchtet er, lässt sich aber nicht verflüchtigen, weil die glühende Stelle der Kohle, auf welcher er liegt, nicht hinreichend ist, eine Reduction zu bewirken. Selbst bei Anwendung der Reductionsflamme geschieht die Verflüchtigung nur langsam.

Zinn schmilzt leicht, bedeckt sich im Oxydationsfeuer mit Oxyd, welches mechanisch fortgeblasen werden kann; im guten Reductionsfeuer bekommt das geschmolzene Metall eine blanke Oberfläche und beschlägt die Kohle mit Oxyd. Der Beschlag ist in der Wärme schwach gelb und ziemlich stark leuchtend, wenn die Oxydationsflamme auf ihn gerichtet wird; unter der Abkühlung nimmt er aber eine weisse Farbe an. Er befindet sich unmittelbar an der Probe und ist mit keiner Flamme zu verflüchtigen.

b) Prüfung auf nassem Wege.

§ 464. Bei Untersuchung einfacher oder gemengter Metalle auf nassem Wege gebraucht man als Lösungsmittel am zweckmässigsten Salpetersäure von 1,20 bis 1,25 specif. Gew., denn unter den minder seltenen Metallen werden mit wenigen Ausnahmen (Gold, Platin) die meisten durch diese Säure entweder oxydirt (Arsen, Antimon, Zinn), oder oxydirt und aufgelöst (Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt). Man prüft daher zunächst, ob die zu untersuchende Substanz durch Salpetersäure angegriffen wird oder nicht, indem man eine kleine Probe davon der Einwirkung von erwärmter Salpetersäure unterwirft, und verfährt im ersten Falle dann weiter folgendermaassen. Prüfung auf nassem Wege.

Man übergiesst in einem kleinen Glaskolben 15—20 Grane oder 1 Grmm. von der grob gepulverten oder gefeilten oder zu Blech ausgehämmerten Legirung mit ungefähr dem 12fachen Gewichte reiner Salpetersäure von 25 % Säuregehalt und erwärmt im Sandbade oder über der Weingeistlampe gelinde, so lange, als noch eine Einwirkung an den sich entwickelnden rothgelben Dämpfen wahrgenommen werden kann. Sobald alle Einwirkung

Prüfung auf nassem Wege.

aufgehört, verdünnt man die Mischung mit gleichviel Wasser und erwärmt abermals.

1) Die Oxydation und Lösung hat vollständig stattgefunden. Es fehlen Gold, Platin, Antimon, Zinn (Arsen) oder sind nur in sehr geringer Menge vorhanden. Man giesst die klare Lösung in ein Becherglas, lässt bis auf etwa die Hälfte verdunsten und verdünnt dann mit etwa der 20fachen Wassermenge — findet hierbei keine weisse Trübung statt, so fehlt ausser den bereits genannten Metallen auch Wismuth, mindestens kann dessen Menge nicht viel betragen. Man fügt zu der klaren salpetersauren Flüssigkeit doppelt so viel concentrirte Schwefelsäure zu, als von dem Metall in Untersuchung genommen worden — entsteht hierbei eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag, so war Blei vorhanden, und der Niederschlag ist schwefelsaures Bleioxyd. Ist aber alles klar geblieben, so ist auch dieses Metall nicht anwesend.

Man lässt die klar gebliebene oder klar filtrirte Flüssigkeit, um die Salpetersäure zu verjagen, verdunsten, verdünnt dann von Neuem mit Wasser (ein hierbei entstehender gelber Niederschlag würde bei vorhandenem Quecksilber basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd sein) und prüft mit Chlorwasserstoffsäure — ein weisser Niederschlag, welcher auch bei weiterem Zusatze von wenig Salzsäure bleibt (gegenfalls könnte derselbe von Wismuth herrühren), zeigt das Vorhandensein von Silber an; bleibt aber die Mischung ungetrübt, so enthält das fragliche Metall kein Silber.

Eine sehr einfache Probe, um ächtes Silber von silberähnlichen Gemischen schnell zu unterscheiden, ist nach Rössler folgende: Man soll das Metallstück auf dem Probirsteine (ein glatt geschliffenes Stück Trapp oder Kieselschiefer) stark abreiben, so dass man einen etwa linienbreiten Strich erhält, dann den Strich mit Salpetersäure benetzen, wodurch er verschwindet, darauf mittelst eines Glasstäbchens ein wenig verdünnte Salzsäure zuführen. Erfolgt dadurch eine käsige Trübung, oder bei ganz schwachen Versilberungen oder silberarmen Legirungen nur ein ölartiger Schimmer der Oberfläche der Flüssigkeit, so ist man der Gegenwart des Silbers ganz gewiss, da Blei eine ganz andere, leicht unterscheidbare, bei Verdünnung mit einem Tropfen Wasser verschwindende Trübung erzeugt (vgl. S. 669).

Die blei- und silberfreie Flüssigkeit wird nun mit Schwefelwasserstoff geprüft, und wenn hierdurch eine Fällung erfolgt, durch dieses Reagens ausgefällt. In dem Niederschlage (*a*) kann Quecksilber, Kupfer, Cadmium und wohl auch eine geringe Menge Wismuth, in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit (*b*) Zink, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Uran enthalten sein.

Der Niederschlag *a* wird mit officineller Salpetersäure in mässiger Wärme digerirt, wodurch Schwefelkupfer und Schwefelcadmium, wenn sie vorhanden sind, gelöst werden, Schwefelquecksilber aber nicht aufgenommen wird. Die filtrirte Lösung wird mit Aetzammoniak übersättigt — bei Vorhandensein von Kupfer erscheint sie nun blau gefärbt. Aetzkaliflüssigkeit veranlasst in der blauen Flüssigkeit einen weissen Niederschlag, wenn gleichzeitig auch Cadmium darin enthalten ist. Dasselbe ist auch der Fall, wenn die ammoniakalische Flüssigkeit nur Cadmium, aber kein Kupfer enthält. War in dem schwarzen Niederschlag (*a*) Schwefelwismuth enthalten gewesen, so ist dieses durch die Salpetersäure ebenfalls gelöst, bei der Uebersättigung der salpetersauren Flüssigkeit mit Ammoniak aber als weisses Wismuthoxydhydrat abgeschieden worden.

Die Flüssigkeit *b* wird zunächst mittelst rothen Blutlaugensalzes auf Eisen geprüft. Ist es vorhanden, so bringt man es mittelst Chlor (gutes Chlorwasser, oder Erwärmen der salzsäurehaltigen Flüssigkeit mit wenig chlorsaurem Kali) auf die höchste Oxydationsstufe und versetzt dann das Ganze mit einem Uebermaass von basisch-kohlensaurem Ammoniak. Das Eisen und das Mangan werden gefällt, die übrigen Metalle bleiben gelöst. Die filtrirte Lösung wird mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, darauf mit Gerbsäure auf Uran, mit Schwefelwasserstoff auf Zink, mit Ammoniak und Kali auf Nickel, durch das Löthrohr auf Kobalt geprüft. Der eisenhaltige Niederschlag wird durch Erhitzen mit Soda vor dem Löthrohr auf Mangan untersucht, oder man löst denselben mittelst eines Uebermaasses von Salzsäure in der Wärme auf, fällt das Eisenoxyd

mittelst Aetzammoniaks aus, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Mangan. Prüfung auf nassem Wege.

2) Die Oxydation und Lösung hat nicht vollständig stattgefunden, sondern es ist etwas Metallisches zurückgeblieben. Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat wie unter 1) angegeben, süsst den Rückstand mit mässig verdünnter Salpetersäure aus und behandelt ihn nun mit Königswasser. Die Lösung wird verdunstet, um die übermässige Säure auszutreiben, der Rückstand darauf mit wenig Wasser aufgenommen, eine Probe davon mit Weingeist und darauf mit einer weingeistigen Lösung von Chlorkalium, eine zweite Probe mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt. Ein gelber Niederschlag in der ersten Probe zeigt Platin, ein brauner in der zweiten Gold an.

Um ächte Vergoldung von unächter zu unterscheiden, streiche man den fraglichen Gegenstand auf einen etwas harten Probirstein ab und benetze dann den Strich mit reiner Salpetersäure. Verschwindet er, so ist kein Gold da, bleibt er ganz oder theilweise in feinen Flimmern, so ist man der Anwesenheit von Gold sicher. — Auch salpetersaure Quecksilberoxydullösung kann zu gleichem Zwecke angewandt werden; diese lässt nämlich, auf ächtes Gold gebracht, die Metallfläche unverändert, ruft dagegen bei unächter Goldfläche an der benetzten Stelle in wenigen Augenblicken einen weissen Fleck hervor. Metallisches Quecksilber verhält sich beim Aufreiben mit dem Finger (am besten mit Handschuh) umgekehrt (vgl. S. 661).

3) Die Oxydation hat vollständig stattgefunden, nicht aber die Lösung, sondern es ist ein weisser pulveriger Rückstand zurückgeblieben. Dies deutet auf Antimon und Zinn (Arsen). Man verdünnt das Gemisch mit wenig Wasser, filtrirt, süsst den Rückstand wiederholt zunächst mit mässig verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser aus, verfährt mit dem Filtrate, wie unter 1) angegeben, spült dann den Inhalt des Filters, welches man vorher mittelst eines Glasstabes durchsticht, in ein Kölbchen ein, übergiesst mit verdünntem Salmiakgeiste, erwärmt und filtrirt. Arsenige und Arsensäure, wenn sie vorhanden waren, sind zum Theile in die Flüssigkeit übergegangen. Man lässt das überschüssige Ammoniak verdunsten und prüft dann mit Silberlösung. Der vom Salmiakgeiste ungelöste Rückstand wird in das Kölbchen zurückgebracht, aufgelöste Weinsäure zugefügt und das Ganze eine Zeitlang in der Wärme digerirt. — Findet eine vollständige Lösung statt, so kann dieser Rückstand kaum etwas anderes, als oxydirtes Antimon gewesen sein, wie man sich auch näher durch Prüfung der weinsauren Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoffs überzeugen kann. Ist aber nach wiederholter Behandlung mit neuen Portionen von Weinsäurelösung etwas Ungelöstes zurückgeblieben, so ist dieses höchst wahrscheinlich Zinnoxyd, was man am besten durch Schmelzen mit Soda und Cyankalium auf der Kohle vor dem Löthrohre, Behandlung des reducirten Metalls mit Salzsäure und Prüfung der salzsauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und Goldlösung ermitteln kann.

Man kann auch folgendermaassen verfahren: der unlösliche Rückstand von der Oxydation durch Salpetersäure wird mit der sechsfachen Menge chlorfreien Natronhydrats in einem Silbertiegel oder einer Silberschaale geschmolzen, der Rückstand nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aufgeweicht, darauf absetzen gelassen und die überstehende alkalische Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen. Die alkalische Flüssigkeit wird nach geschehener Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure mit Silberlösung auf Arsensäure geprüft. Das Ungelöste wird hierauf mit Salzsäure behandelt und durch Digestion der sauren Flüssigkeit mit einem Zinkstabe die aufgelösten Metalle (Zinn und Antimon) niedergeschlagen. Der Metallniederschlag wird bei Ausschluss der Luft mit Salzsäure erwärmt, die saure Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt, absetzen gelassen, klar abgegossen und dieses letztere mit Schwefelwasserstoff geprüft — eine braune Trübung und ein ähnlicher Niederschlag ist Zinnsulfür. Ist bei der Behandlung mit Salzsäure ein Theil des Metallniederschlages ungelöst geblieben, so kann dieser nicht wohl etwas anderes sein als Antimon. Behufs näherer Prüfung wird dieser Rückstand unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali in Salzsäure gelöst und darauf, nach Austreibung des überschüssigen Chlors, zu der Lösung Schwefelwasserstoffwasser gegeben — ein orangerother Niederschlag giebt unzweifelhaft das Antimon zu erkennen (vgl. S. 609 am Schlusse).

Anhang.

D. Prüfung der Harnsteine.

§ 465. Die Harnsteine oder Harnblasensteine weichen in ihrer Zusammensetzung mannigfaltig von einander ab, obwohl allerdings Harnsäure (vgl. S. 406) einer der am häufigsten vorkommenden Bestandtheile derselben ist, daher auch der Name Lithensäure. Es ist aber für den Arzt von grosser Wichtigkeit bei vorkommenden Fällen diese Zusammensetzung kennen zu lernen, um daraus einen Rückschluss zu ziehen auf die Ursache der Bildung und demnächst auf die Art der anzuwendenden Mittel, um die fernere Bildung zu hindern, und vorhandene, wenn möglich, auf therapeutischem Wege zu entfernen. Nicht selten wird daher auch von Seiten der Aerzte und wohl auch der Leidenden an den Apotheker das Gesuch gestellt, in ersterer Beziehung Auskunft zu ertheilen, und es dürfte somit nicht unangemessen sein, hier Einiges mitzutheilen in Betreff der Art und Weise, wie man bei derartigen Untersuchungen zu verfahren habe.

A. Man prüft zunächst das Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe von dem zerriebenen Concremente auf Platinblech über der Weingeist- oder Gaslampe.

Verbrennliche Harnsteine.

1) Die Probe verbrennt entweder vollständig oder mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes.

Es gehört in solchem Falle das Concrement zu den verbrennlichen und kann bestehen entweder aus

Harnsäure allein oder harnsaurem Ammoniak, aus Xanthin oder aus Cystin.

a) Die Erkennung der Harnsäure unterliegt, wie schon S. 406 erwähnt, keiner Schwierigkeit. Man bringt 1—2 Tropfen officinelle reine Salpetersäure auf ein Platinblech, streuet ein wenig von der zerriebenen Probe hinein und erwärmt gelinde über der Weingeistlampe — die Harnsäure wird unter Brausen gelöst und die Lösung hinterlässt bei weiterem behutsamen Erwärmen einen gelblichrothen Rückstand, welcher beim Betupfen mit Kalilauge blau, beim Betupfen mit Salmiakgeist carmoisinroth wird. — Harnsaures Ammoniak verhält sich gleich, entwickelt aber beim Eintragen einer kleinen Probe des daraus bestehenden Concrements in einen Tropfen auf das Platinblech gebrachter Aetzkalilauge sofort den Geruch nach Ammoniak.

b) Aus Xanthin ($= C^{10}H^4N^4O^4$) bestehende Harnsteine gehören zu den seltneren. Dieser Körper (auch harnige Säure genannt, weil er von der Harnsäure durch ein *minus* von 2 O sich unterscheidet) erleidet, wie die Harnsäure, beim Erhitzen keine Schmelzung, entwickelt aber dabei einen deutlichen Geruch nach Blausäure, wird von Salpetersäure ohne Aufbrausen gelöst. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen citrongelben Flecken (daher auch der Name), welcher durch Ammoniak nicht verändert, aber bei nachträglichem Zusatze von Kalilösung tief rothgelb wird. Das Xanthin ist ferner in Kalilauge löslich, wird aus solcher Lösung durch Kohlensäure und Essigsäure (wie Harnsäure), nicht aber durch Salmiaklösung (abweichend von Harnsäure) gefällt.

c) Cystin (von κύστη, die Harnblase), $= C^6H^6NO^4S^2$, ist ebenfalls selten. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es nicht, entzündet sich aber und verbrennt mit bläulicher Flamme und unter Auftreten eines eigenthümlichen widrigen Geruchs. Es giebt mit Salpetersäure abgedampft einen rothbraunen, zuweilen auch schwarzbraunen Rückstand, ist in erwärmter Aetzkalilösung löslich und wird durch Essigsäure daraus theilweise wieder abgeschieden; die alkalische Lösung veranlasst in Bleiwasser eine schwarze Trübung (Schwefelblei).

2) Die Probe verbrennt nur unvollständig und hinterlässt nach starkem Glühen einen Rückstand, welcher befeuchtetes Curcumapapier bräunt. Das Concrement kann bestehen aus

harnsaurem Natron oder harnsaurem Kalk, oder aus kleesaurem oder kohlensaurem Kalk.

a) Die Gegenwart von Harnsäure ergiebt sich bei der Prüfung mit Salpetersäure ganz in derselben Weise, wie im Vorhergehenden unter 1a. angegeben. Von welcher Art die fixe Basis, erkennt man leicht, wenn man den alkalischen Glührückstand in einem kleinen Reagircylinder mit etwas verdünnter Essigsäure (sogenanntem destillirten Essig) übergiesst und gelind erwärmt — unter Brausen findet eine Lösung statt, welche, wenn nöthig, filtrirt und mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, sogleich eine weisse Trübung (Kalk) erleidet. Wird die trübe Flüssigkeit nach einiger Zeit abermals filtrirt, das Filtrat eintrocknen gelassen, der Rückstand auf einem Platinblech bis zum Glühen erhitzt und darauf die Löthrohrflamme darauf gerichtet, so erscheint diese gelb gefärbt (Natron).

b) Oxalsaurer Kalk macht den wesentlichen Bestandtheil der kleinen glatten sogenannten Hanfsamensteine und der rauhen Maulbeersteine aus. Vor dem Glühen wird derselbe von verdünnter Essigsäure nicht gelöst, nach dem Glühen aber unter Brausen aufgenommen, und die essigsaure Lösung giebt mit einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniumoxyd alsbald eine weisse Trübung. Wird etwas von dem zerriebenen Concremente mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron eine Zeitlang gekocht, so geht Oxalsäure in die alkalische Flüssigkeit über; wird diese abfiltrirt, das Filtrat hierauf mit Essigsäure übersättigt und mit einer Auflösung von essigsaurem Kalk versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag durch Ausscheidung von oxalsaurem Kalk.

c) Harnsteine aus kohlensaurem Kalk verhalten sich beim Glühen und nach dem Glühen ähnlich den aus oxalsaurem Kalk, unterscheiden sich aber wesentlich dadurch, dass das Pulver schon vor dem Glühen durch Essigsäure unter Brausen aufgenommen wird, auch beim Kochen mit aufgelöstem kohlensauren Natron keine Kleesäure abgiebt.

3) Die Probe vermindert sich beim Glühen auf dem Platinbleche nicht wahrnehmbar, brennt sich aber weiss, ohne dabei zu schmelzen. *Unverbrennliche Harnsteine.*

Das Concrement besteht sehr wahrscheinlich aus normalem dreibasisch-phosphorsauren Kalk (Knochenerde).

Um dies festzustellen, betupft man den Glührückstand zunächst mit etwas von einer verdünnten Höllensteinlösung — eine gelbe Färbung giebt die Phosphorsäure zu erkennen. Man spült dann das Ganze mittelst der Spritzflasche in einen Reagircylinder ein, erwärmt und fügt tropfenweis reine Salzsäure zu — die Auflösung geht ohne Brausen vor sich, und wird dieselbe Lösung nach Abscheidung des Chlorsilbers zunächst mit einer Auflösung von essigsaurem, darauf von oxalsaurem Ammoniak versetzt, so entsteht alsbald ein Niederschlag von kleesaurem Kalk.

4) Die Probe erleidet beim Glühen auf dem Platinblech keine wahrnehmbare erhebliche Verminderung, entwickelt aber einen deutlichen Geruch nach Ammoniak, und wird der Glührückstand stark erhitzt, so schmilzt derselbe zu einer emailartigen Masse (schmelzbare Harnsteine).

Das Concrement besteht entweder aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia oder aus dieser Verbindung und phosphorsaurem Kalk. *Schmelzbare Harnsteine.*

Man bringt den Glührückstand in einen Reagircylinder, fügt etwas Wasser hinzu und erwärmt unter tropfenweisem Zusatze von reiner Salzsäure. Die Auflösung geht ohne Brausen vor sich. Man versetzt mit essigsaurer Ammoniakflüssigkeit und, sollte hierbei eine Trübung eintreten, nachträglich noch mit einigen Tropfen Essigsäure, darauf mit aufgelöstem kleesauren Ammoniak. Nach einer Weile wird der entstandene weisse Niederschlag (oxalsaurer Kalk) abfiltrirt und das klare Filtrat (nachdem man sich überzeugt, dass aller Kalk abgeschieden ist) mit Aetzammoniak übersättigt — es entsteht nun ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, welcher theilweise die Wandungen des Gefässes überzieht. Wird die trübe Flüssigkeit abgegossen, der Cylinder einige Male mit Wasser abgespült und darauf von einer stark verdünnten Höllensteinlösung eingetragen, so färbt sich der Ueberzug der Wandungen gelb.

Gemengte Harnsteine.

B. Die Harnsteine werden übrigens nur selten von der einen oder der andern der eben erwähnten Verbindungen allein ausgemacht, mehrentheils werden mehrere derselben in einem und demselben Concremente angetroffen und nicht selten abgesondert in einzelnen concentrischen Schichten abgelagert, welche beim Zersägen des Steins sichtbar werden. Man kann in solchem Falle behufs näherer Prüfung von jeder unterscheidbaren einzelnen Schicht mittelst eines Federmessers etwas abschaben und diese Probe einzeln prüfen. Wo aber solche vorgängige mechanische Abscheidung nicht ausführbar ist, das Verhalten beim Erhitzen einer zerriebenen Probe auf Platinblech jedoch auf eine gemengte Zusammensetzung hinweist, wird man am besten folgendermaassen verfahren.

a) Prüfung auf Harnsäure. Man prüft zunächst im Allgemeinen auf Harnsäure, welche selten fehlt, in der oben angegebenen Weise mittelst Salpetersäure. Ist der Gehalt an Harnsäure in der Probe sehr gering, so wird letztere manchmal in der Wärme schwarz, ohne roth zu werden. Dann muss die Probe noch einmal gemacht werden, und sobald die salpetersaure Lösung trocken ist, wird die Unterlage vom Feuer entfernt, abkühlen gelassen und hierauf umgekehrt über ein Gefäss, worin ein wenig erwärmter Salmiakgeist sich befindet, gehalten — bei Vorhandensein auch nur einer sehr kleinen Menge Harnsäure tritt eine rothe Färbung ein.

b) Prüfung auf Kleesäure. Man übergiesst in einem kleinen Setzkolben eine zerriebene Probe von dem Prüfungsobjecte mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und kocht eine kurze Weile (währenddem möglicher Weise durch den Geruch erkennbare ammoniakalische Dämpfe auftreten); man lässt absetzen, giesst klar ab, übersättigt das alkalische Filtrat mit Salzsäure und lässt erkalten — ein eintretender weisser krystallinischer Niederschlag ist Harnsäure. Man filtrirt, wenn nöthig, ab, fügt zu dem Filtrate zunächst essigsaures Ammoniak, darauf von einer Auflösung von essigsaurem Kalk zu und lässt stehen — bei Gegenwart von Kleesäure entsteht eine Ausscheidung von kleesaurem Kalk, welcher leicht als solcher noch weiter constatirt werden kann.

c) Prüfung auf Phosphorsäure. Man erhitzt eine Probe von dem zerriebenen Concremente auf dem Platinblech bis zum Glühen, lässt dann erkalten, bringt in einen Reagircylinder, fügt ein wenig Wasser zu, erwärmt und setzt währenddem officinelle reine Salpetersäure tropfenweise hinzu, aber nicht mehr, als zur Lösung der Probe erforderlich. Mit der also gewonnenen Lösung können verschiedene Prüfungen auf Phosphorsäure vorgenommen werden.

α) Man versetzt etwas von der Lösung tropfenweise mit ammoniakalischer Höllensteinlösung — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine gelbe Trübung;

β) man versetzt etwas von der Lösung mit verdünnter salpetersaurer Wismuthlösung (vgl. S. 158) — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein weisser schwerer Niederschlag;

γ) man versetzt etwas von der Lösung mit einer Auflösung von Uranoxyd-Ammoniak in Essigsäure (vgl. S. 157);

δ) man prüft mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak (vgl. a. a. O.).

d) Prüfung auf Natron, Kalk und Magnesia. α) Man erhitzt eine Probe von dem zerriebenen Prüfungsobjecte auf einem Platinblech oder in einem flachen Platinschälchen bis zum beginnenden schwachen Glühen und erhält dieselbe dabei eine kurze Weile. Man lässt erkalten, bringt den Glührückstand in ein kleines Setzkölbchen, fügt etwas reines Wasser zu und kocht. Man lässt erkalten, absetzen und giesst die Flüssigkeit in ein Schälchen klar ab — diese reagirt bei Anwesenheit von Natron alkalisch (bräunt Curcumapapier), hinterlässt beim Verdunsten einen Rückstand, wovon etwas auf dem Oehre des Platindrahts aufgenommen und in die Spitze der Weingeist- oder Gasflamme gehalten diese gelb färbt.

β) Zu dem in dem Kolben zurückgebliebenen, vom Wasser nicht aufgenommenen Rückstande giebt man nun verdünnte Essigsäure (sogenannten destillirten Essig) zu, kocht abermals, lässt absetzen, giesst ab und versetzt die essigsaure Flüssigkeit mit einigen Tropfen aufgelöster Kleesäure — eine reichliche weisse Trübung giebt Kalk zu erkennen, und ausserdem, dass dieser entweder als koh-

lensaurer oder harnsaurer oder oxalsaurer Kalk ursprünglich vorhanden gewesen war. Das erstere ist der Fall, wenn das Prüfungsobject bei gleicher Behandlung mit verdünnter Essigsäure vor dem Glühen eine ähnlich sich verhaltende Abkochung lieferte. Dies ist aber mit harnsaurem und oxalsaurem Kalk nicht der Fall. — Hat in der essigsauren Abkochung Kalk sich nicht vorgefunden, so erwärmt man den Rückstand im Setzkölbchen von Neuem mit Wasser unter tropfenweisem Zusetzen von Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung. Man versetzt hierauf die salpetersaure Flüssigkeit zunächst mit essigsaurer und darauf mit oxalsaurer Ammoniaklösung — bei Anwesenheit von Kalk entsteht ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Man lässt absetzen, giesst klar ab und fügt nun Aetzammoniakflüssigkeit bis zum Vorwalten hinzu — bei Anwesenheit von Magnesia entsteht allmälig ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

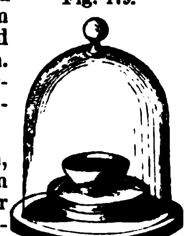
E. Prüfung des Guano's*).

§ 466. Guano, wesentlich aus den Verwesungsresten von Vögelexcrementen bestehend, hat in neuerer Zeit als Düngmittel eine grosse Wichtigkeit erlangt. Seine Wirksamkeit in dieser Beziehung wird hauptsächlich durch den gleichzeitigen Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen (Ammoniaksalze, Harnsäure, Guanin u. a.) und Phosphorsäuresalze (besonders phosphorsaurer Kalk) bedingt. Dieser Gehalt ist aber bei den im Handel vorkommenden Guanosorten sehr verschieden, und es sind diese letzteren auch nicht selten mit manchen andern fremdartigen, theils minder wirksamen, theils ganz werthlosen Stoffen vermengt und verfälscht. Aeussere sinnlich wahrnehmbare Merkmale können aber hierüber durchaus keinen sicheren Aufschluss geben, sondern nur allein die chemische Analyse. **Ursprung und Zusammensetzung des Guanos.**

Behufs dieser letzteren wird zunächst von der fraglichen und vorgängig gleichmässig gemischten Guanoprobe eine beliebige Menge (30—50 Gramme) in einem Porcellanmörser fein zerrieben und behufs der Verwendung zu den nachstehend beschriebenen Bestimmungen und Prüfungen in ein verschliessbares Glas gethan.

1) Bestimmung der Feuchtigkeit. Man wägt auf einem dünnen flachen Platinschälchen (in dessen Ermangelung kann auch ein ähnliches Schälchen aus dünnem Eisenblech benutzt werden), dessen Gewicht genau bekannt oder vorher bestimmt worden ist, 400 Centigrmm. (4 Grmm.) von dem Guano ab, breitet das Pulver in dem Schälchen gleichmässig aus und lässt an einem passenden Orte bei der Temperatur des kochenden Wassers oder auch unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure (Fig. 179) vollständig austrocknen und wägt hierauf von Neuem. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gehalt an Feuchtigkeit, welcher gewöhnlich zwischen 12 und 16 % beträgt, also für 400 Centigrmm. 48 bis 64 Centigrmm. Wenn der Guano kohlensaures Ammoniak enthält, kommt allerdings auch ein Antheil des Gewichtsverlustes auf Rechnung dieses letztern.

Fig. 179.



2) Bestimmung der verbrennlichen und flüchtigen, und ebenso der feuerbeständigen Gemengtheile. Man erhitzt nun die Schaale nebst Inhalt über einer Gaslampe oder über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge unter zuweiligem behutsamen Umrühren mit einem Platindraht oder Spatel allmälig bis zum Glühen, fährt damit fort, bis der Rückstand vollkommen eingeäschert ist, lässt erkalten und wägt von Neuem. Der neue Gewichtsverlust entspricht dem Gehalt des fraglichen Guano's an verbrennlichen und flüchtigen Gemengtheilen, das Gewicht des Rückstandes aber dessen Gehalt an mineralischen Stoffen in 400 Centigrmm. Dieser Rückstand hat eine weisse oder grauweisse

*) Ich habe diese specielle analytische Untersuchung hier aufgenommen, theils weil der Apotheker wohl zuweilen von Landwirthen darum angegangen wird, und in solchem Falle dieselbe nicht wohl ablehnen kann, theils um für den jüngern Pharmaceuten als Uebungsarbeit zu dienen, zu deren Ausführung die wenigen nothwendigen Hülfsmittel in den meisten pharmaceutischen Laboratorien wohl vorhanden sein dürften.

Farbe (eine rostfarbene Färbung wird auf eisenschüssige Einmengungen, z. B. lehmige Erde, hinweisen) und beträgt bei gutem Guano gewöhnlich zwischen 30 bis 40 %. Ein höherer Gehalt deutet allerdings auf eine schlechte Beschaffenheit des fraglichen Guano's, ein geringerer aber keineswegs immer auf eine bessere Beschaffenheit, denn es könnte derselbe wohl auch seinen Grund in einer verfälschenden Beimengung werthloser verbrennlicher Substanzen, z. B. Torfstaub, vermodertes Holz u. dgl., haben.

Qualitative und quantitative Prüfung des Guanos

3) Bestimmung des Gehaltes an in Wasser löslichen feuerbeständigen Salzen. Der bei dem vorhergehenden Versuche gewonnene unverbrennliche Rückstand wird in einem tarirten kleinen Setzkolben mit 20 C.-C. destillirtem Wasser übergossen und gekocht. Man lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit behutsam in ein Becherglas ab und wiederholt dieses Auskochen, Absetzenlassen und Abgiessen noch mehrmals, d. h. bis eine kleine abfiltrirte Probe der letzten Abkochung beim Verdunsten auf Platinblech nichts mehr zurücklässt. Man stellt hierauf das Kölbchen zur vollständigen Austrocknung auf warmen Sand und wägt dann. Der abermalige Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte des Guanos an in Wasser löslichen feuerbeständigen Salzen, welche, wenn für 400 Centigrmm. des erstern mehr als 12 Centigrmm. oder 3 % betragend, mehrentheils zum Theil als verfälschende Beimengungen betrachtet werden können. — Diese letztern können sein a) schwefelsaurer Kalk oder Gyps — daran erkennbar, dass die wässerige Flüssigkeit sowohl durch Chlorbaryum als auch durch Kleesäurelösung eine starke Trübung erleidet; b) schwefelsaures Natron oder Glaubersalz — daran erkenntlich, dass die wässerige Flüssigkeit durch Kleesäure keine oder doch nur eine geringe Trübung erfährt, durch Chlorbaryumlösung aber bedeutend getrübt, und bei nachherigem Zusatz von etwas Salzsäure nicht wieder klar wird; c) Chlornatrium oder Kochsalz — daran erkenntlich, dass die wässerige Flüssigkeit mit Höllensteinlösung einen reichlichen käsigen Niederschlag giebt, welcher durch Salpetersäure nicht gelöst wird, und beim Verdunsten bis zur Trockene einen Rückstand hinterlässt, welcher die Flamme darüber abgebrannten Weingeistes gelb färbt. — Der wässerige Auszug kann aber auch Phosphorsäuresalze mit alkalischer Basis enthalten, was ein werthvoller Gemengtheil des Guanos sein würde. Um dieses zu erkennen lässt man einen aliquoten Theil, etwa die Hälfte, von dem wässerigen Auszuge verdunsten, nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, setzt Salmiakgeist hinzu. filtrirt, wenn nöthig, und prüft das Filtrat mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein allmälig sich mehrender weisser krystallinischer Niederschlag (vgl. S. 157).

4) Bestimmung der werthlosen sandigen und thonigen Einmengungen. Der nach der Auskochung mit Wasser in dem Setzkolben zurückgebliebene unlösliche Rückstand wird zunächst mit etwas Wasser, darauf mit seinem 4fachen Gewichte offic. reiner Salzsäure übergossen (es darf hierbei kein oder doch nur ein sehr geringes Aufbrausen stattfinden, das Gegentheil würde auf beigemengte kohlensaure Erden, z. B. gemahlenen Kalkstein, Magnesit, hinweisen) und damit eine Zeitlang warm digerirt. Man verdünnt dann mit noch mehr Wasser, lässt absetzten, giesst oder filtrirt ab, giebt auf den Rückstand von Neuem Wasser auf, lässt wiederum absetzen u. s. f., bis die Flüssigkeit nicht mehr merklich auf Lackmuspapier reagirt. Man stellt hierauf den Kolben zur vollständigen Austrocknung auf warmen Sand und wägt dann. Das Mehrgewicht des Kolbens giebt den Gehalt an werthlosen mineralischen Einmengungen zu erkennen, welcher bei gutem Guano selten mehr als 2 % (also für 400 Centigr. 8 Centigr.) beträgt.

5) Bestimmung des Gehalts an in Wasser unlöslichen Phosphorsäuresalzen. Die in ein Becherglas abgegossenen salzsauren Auszüge werden erwärmt und mit Aetzammoniakflüssigkeit übersättigt. Der entstehende Niederschlag ist wesentlich normaler dreibasischer phosphorsaurer Kalk ($3CaO, cPO^5$); er wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, darauf geglüht und gewogen. Der Phosphorsäuregehalt beträgt nahezu die Hälfte vom Gewichte und ist daran zu erkennen, dass der weisse Niederschlag bei Uebergiessen mit verdünnter Höllensteinlösung sich gelb färbt.

Wenn bei der unter 4 beschriebenen Behandlung mit Salzsäure ein starkes Aufbrausen stattgefunden, was, wie schon erwähnt, auf vorhandene kohlensaure Erden hinweisen würde, so sind diese als salzsaure Verbindungen in der ammo-

niakalischen Flüssigkeit zurückgeblieben. Behufs näherer Ermittelung wird diese Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und darauf mit oxalsaurem Ammoniumoxyd versetzt, wodurch der Kalk als oxalsaurer Kalk abgeschieden wird. Die davon getrennte Flüssigkeit wird von Neuem ammoniakalisch gemacht und darauf Phosphorsäure zugefügt, doch so, dass Ammoniak vorherrschend bleibt — es fällt nun, wenn Magnesia vorhanden, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder.

Qualitative und quantitative Prüfung des Guanos

6) **Bestimmung des Ammoniaks.** Man bringt 3 Grmm. gebrannten Marmor in einen kleinen Setzkolben, fügt doppelt so viel Wasser zu, darauf, nachdem der Kalk zu einer Milch zerfallen, 4 Grmm. von der zerriebenen Guanoprobe und mischt die Substanzen durch Schütteln wohl unter einander. Man verbindet hierauf den Kolben mit einem Dampfabführungsrohre und durch diesen mit einer kleinen Vorlage, worin eine Mischung aus 4 Grmm. officineller reiner Salzsäure und 40 Grmm. Wasser enthalten ist, und zwar so, dass das Rohr unmittelbar unterhalb der Flüssigkeit ausmündet (Fig. 180). Man destillirt innerhalb eines Drahtnetzes bei sehr mässigem Feuer bis fast zur Trockene behutsam ab, wobei ganz besonders darauf zu achten, dass die saure Flüssigkeit nicht zurücksteige, daher man auch nach beendeter Destillatios vor Entfernung des Feuern zuerst die Vorlage wegnehmen muss. Den Inhalt der Vorlage lässt man nun in einem tarirten Schälchen im Wasserbade (Fig. 181) bis zur Trockene verdunsten. Der Rückstand ist Salmiak, dessen Gewicht durch 3,14 getheilt die entsprechende Menge Ammoniak kennen lehrt. Man kann auch die salzsaure Flüssigkeit in einem Becherglase verdunsten lassen, dann mit rectificirtem Weingeiste aufnehmen und mit Platinchlorid fällen (vergl S. 326).

Fig. 180.

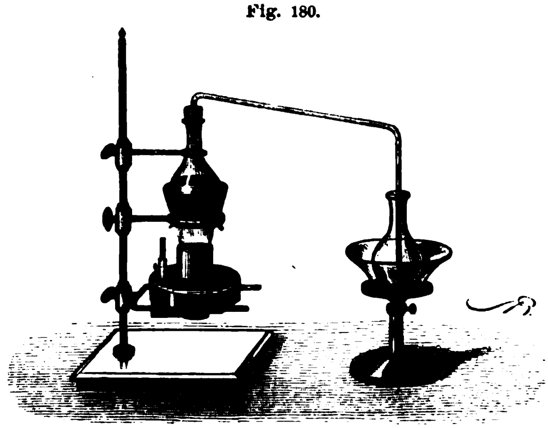


Fig. 181.



7) **Bestimmung der Oxalsäure.** Das bei dem vorhergehenden Versuche in dem Kolben zurückgebliebene kalkige Gemisch wird zunächst mit verdünnter Essigsäure, welche bis zum Vorherrschen der sauren Reaction zugesetzt wird, darauf nach Abgiessen der essigsauren Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure digerirt. Die salzsaure Mischung wird auf ein Filter gebracht, Kolben und Filter werden sorgfältig mit Wasser ausgesüsst und zu dem gesammten Filtrate ebensoviel krystallisirtes essigsaures Natron zugesetzt, als Salzsäure zur Lösung angewandt wurde. Oxalsaurer Kalk wird abgeschieden, während phosphorsaurer Kalk unter solchen Verhältnissen in der freien Essigsäure gelöst bleibt. Man fügt nachträglich noch etwas Essigsäure hinzu, um jedenfalls die Mitfällung von letzterem Salz zu verhindern, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, lässt bei der Temperatur des siedenden Wassers längere Zeit trocknen und wägt dann, indem man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Gewicht durch 2 getheilt giebt die entsprechende Menge wasserleerer Oxalsäure.

Man kann auch den Kalkniederschlag in einem tarirten Kölbchen in verdünnter Salzsäure lösen, dazu Goldchloridlösung zufügen und das Gemisch längere Zeit bei einer der Siedehitze nahen Temperatur digeriren. Man fügt dann noch

Qualitative und quantitative Prüfung des Guanos

mehr Wasser zu, lässt das gefällte Gold sich ablagern, giesst die saure Flüssigkeit ab, giebt von Neuem Wasser auf, lässt absetzen, giesst ab u. s. f., bis die Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr röthet. Man lässt hierauf das Kölbchen vollständig austrocknen und wägt dann. Dessen Mehrgewicht entspricht der Menge abgeschiedenen Goldes und diese mit 0,55 multiplicirt der entsprechenden Menge Oxalsäure (nämlich:

$$3C^2O^3 = 108 + AuCl^3 + 3HO = 3HCl + 6CO^2 + Au = 197, \text{ und } \frac{108}{197} = 0{,}55,$$

folglich 197 × 0,55 = 108).

8) Bestimmung der in Wasser löslichen Gemengtheile. 4 Grmm. von dem zerriebenen fraglichen Guano werden in einem Becherglase mit 200 C.-C. Wasser übergossen, im Sandbade bis nahe zum Sieden erwärmt, darauf das Ganze in ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere gegeben, das Ungelöste durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende farblos erscheint und eine Probe davon beim Verdunsten auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man trocknet dann das Filter nebst Inhalt bei der Temperatur des siedenden Wassers und wägt. Der Verlust besteht in Feuchtigkeit und in Wasser löslichen Stoffen, so dass nach Abzug der unter 1 gefundenen Feuchtigkeit von der Summe des Verlustes sich die Menge der letzteren ergiebt. Guter Guano enthält davon etwa 30—36 %, ein höherer Gehalt weist aber nicht immer auf eine bessere Beschaffenheit hin, denn es könnte derselbe auch durch einen verfälschenden Zusatz von geringwerthigen in Wasser löslichen Salzen (vgl. 3) verursacht sein.

Die filtrirte wässerige Abkochung ist bräunlich gefärbt, riecht urinös und hinterlässt nach dem Verdunsten eine braune Salzmasse, welche wesentlich aus schwefelsaurem Alkalisalze, Chlorammonium, phosphorsaurem und schwefelsaurem Ammoniumoxyd besteht. Zeigt diese Salzmasse bei weiterem Erhitzen bis nahe zum Glühen theilweis ein feuriges Verglimmen, so ist auch salpetersaures Salz darin enthalten. Wird der Glührückstand mit Wasser aufgenommen, so können in dieser Lösung mit Anwendung der geeigneten Reagentien Schwefelsäure und Phosphorsäure und ebenso die Alkalien nachgewiesen werden. Zu letzterem Zwecke wird die Flüssigkeit mit essigsaurem Baryt ausgefällt, abfiltrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand geglüht und der Rest von Neuem mit Wasser aufgenommen. Alkalien, wenn sie vorhanden waren, sind nun in Kohlensäuresalze übergeführt, deren Lösung Curcumapapier bräunt. Wird die alkalische Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und von Neuem eingetrocknet, so kann in dem Rückstande das Natron mittelst des Löthrohrs und das Kali mittelst Weingeistes und Platinchlorids erkannt werden. — Wird der Barytniederschlag mit verdünnter Salzsäure digerirt, so bleibt schwefelsaurer Baryt ungelöst, der phosphorsaure Baryt geht in die Lösung über und kann durch Aetzammoniak wieder ausgefällt werden.

9) Bestimmung der Harnsäure. Ueber die Erkennung von Harnsäure im Guano im Allgemeinen vgl. S. 407. Behufs der quantitativen Bestimmung wird der in Versuch 8 erhaltene, in Wasser unlösliche Rückstand mit schwacher Natronlauge in gelinder Wärme digerirt, filtrirt, Becherglas und Filter mit wenig Wasser ausgesüsst und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedene Harnsäure wird in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, mit kleinen Portionen Wasser wiederholt ausgesüsst, dann getrocknet und gewogen.

IV.

HÜLFS-TABELLEN

für

die Praxis in pharmaceutischen Laboratorien.

Uebersicht des Inhalts.

'e über Spannkraft und Dichte
.peraturen zwischen — 20 und + 30 nach dem Versuche von Regnault.

	g , Millim.	*D.* Dichte.	*t.* Temperatur in Gr. C.	*e.* Spannung in Millim.	*D.* Dichte.
	0,927	0,00000106	+ 14	11,908	0,00001204
.5	1,400	0,00000139	15	12,699	0,00001281
— 10	2,093	0,00000230	16	13,536	0,00001359
— 5	3,113	0,00000336	17	14,421	0,00001443
0	4,600	0,00000489	18	15,357	0,00001514
+ 1	4,940	0,00000523	19	16,346	0,00001626
2	5,302	0,00000559	20	17,391	0,00001723
3	5,687	0,00000598	21	18,495	0,00001826
4	6,097	0,00000638	22	19,659	0,00001937
5	6,534	0,00000681	23	20,888	0,00002050
6	6,998	0,00000727	24	22,184	0,00002159
7	7,492	0,00000767	25	23,550	0,00002295
8	8,017	0,00000807	26	24,988	0,00002427
9	8,574	0,00000882	27	25,505	0,00002569
10	9,165	0,00000938	28	28,101	0,00002710
11	9,792	0,00000999	29	29,781	0,00002863
12	10,457	0,00001062	30	31,548	0,00003023
13	11,162	0,00001131			

In obiger Tabelle bezeichnet *t* die Temperatur des gesättigten Wasserdampfes in Centesimal-Graden, *e* die Höhe der Quecksilbersäule, welche der Spannkraft desselben das Gleichgewicht hält, und *D* die der obigen Temperatur und Spannkraft entsprechende Dichte des Wasserdampfs. Letztere ist in obiger Tabelle gemäss der Beobachtung berechnet, wonach sie stets 0,6225 von der Dichte der Luft bei gleicher Temperatur und gleicher Spannkraft sein soll. (Eisenlohr's Lehrbuch. 7. Ausg. S. 386.)

II. Tabelle zur Vergleichung
der Handelsgewichte verschiedener Länder mit dem Grammengewichte und dem ehemaligen preussischen Landesgewichte.

Bezeichnung des Landes und des Gewichts.	Werth in Grammen.	Werth in altem preuss. Gewicht.
Baiern: Handelspfund = 32 Loth	560	1 Pfund $6^1/_4$ Loth
100 solcher Pfunde = 1 Ctnr.....	......	119,73 Pfund
Bremen: Handelspfund = 32 Loth	498,5	1,06651 „
116 solcher Pfunde = 1 Ctnr.....	......	123,715 „
Dänemark: Handelspfund = 32 Loth ..	499,259	1,06756 Pfund
100 solcher Pfunde = 1 Ctnr.....	......	106,756 „

Preuss. Civilgewicht.	Grammen.	Decigrammen.	Centigrammen.	Milligrammen.	Medicinalgewicht.			
					Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Grane.
Cent 7	1,166	11,66	116,6	.....	.....	....	....	19,16
8	1,333	13,33	133,3	.....	.....	....	....	21,90
9	1 1/2	15	150	.....	.....	....	....	24,64
Quentch. 1	1 2/3	16,66	166,6	.....	.....	....	....	27,37
2	3 1/3	33,33	333,3	.....	.....	....	2 +	14,74
3	5	50	500	.....	.....	1	+	22,12
4	6 2/3	66,66	.....	.....	.....	1 +	2 +	9,49
5	8 1/3	83,33	.....	.....	.....	2	+	16,87
6	10	100	.....	.....	.....	2 +	2 +	4,24
7	11 2/3	116,6	.....	.....	.....	3	+	11,62
8	13 1/3	133,3	.....	.....	.....	3	+	39
9	15	150	.....	.....	.....	4	+	36
Loth 1	16 2/3	.....	.....	.....	.....	4 +	1 +	13,74
2	33 1/3	.....	.....	.....	1 +	1	+	7,48
3	50	.....	.....	.....	1 +	5 +	2 +	1,22
4	66 2/3	.....	.....	.....	2 +	2	+	14,96
5	83 1/3	.....	.....	.....	2 +	6 +	2 +	8,70
6	100	.....	.....	.....	3 +	3 +	1 +	2,44
7	116 2/3	.....	.....	.....	3 +	7 +	2 +	16,18
8	133 1/3	.....	.....	.....	4 +	4 +	1 +	10,00
9	150	.....	.....	.....	5 +	1	+	3,66
10	166 2/3	.....	.....	.....	5 +	5 +	1 +	17,40
11	183 1/3	.....	.....	.....	6 +	2	+	11,14
12	200	.....	.....	.....	6 +	6 +	2 +	4,88
13	216 2/3	.....	.....	.....	7 +	3	+	18,62
14	233 1/3	.....	.....	.....	7 +	7 +	2 +	12,36
15	250	.....	.....	.....	8 +	4 +	1 +	6,10
16	266 2/3	.....	.....	.....	9	+	2 +	19,84
17	283 1/3	.....	.....	.....	9 +	5 +	1 +	13,58
18	300	.....	.....	.....	10 +	2	+	7,32
19	316 2/3	.....	.....	.....	10 +	6 +	2 +	1,06
20	333 1/3	.....	.....	.....	11 +	3	+	14,80
21	350	.....	.....	.....	11 +	7 +	2 +	8,54
22	366 2/3	.....	.....	.....	12 +	4 +	1 +	2,28
23	383 1/3	.....	.....	.....	13	+	2 +	16,02
24	400	.....	.....	.....	13 +	5 +	1 +	9,76
25	416 2/3	.....	.....	.....	14 +	2	+	3,50
26	433 1/3	.....	.....	.....	14 +	6 +	1 +	17,24
27	450	.....	.....	.....	15 +	3	+	10,98
28	466 2/3	.....	.....	.....	15 +	7 +	2 +	4,72
29	483 1/3	.....	.....	.....	16 +	4	+	18,46
1 Pfund = 30	500	.....	.....	.....	17	+	2 +	12,20

VI. Tabelle zur Verwandlung
des Grammengewichts in preussisches Medicinalgewicht und in neues Civilgewicht (Zollvereinsgewicht). (Vergl. S. 808.)

Grammen-gewicht	Medicinalgewicht.			Neues Landesgewicht.			
	Unzen.	Drachmen.	Grane.	Loth.	Quentch.	Cent.	Korn.
Milligrmm. 1	.....	.....	0,016	....	....	....	0,06
2	.....	.....	0,033	....	....	....	0,12
3	.....	.....	0,049	....	....	....	0,18
4	.....	.....	0,065	....	....	....	0,24
5	.....	.....	0,082	....	....	....	0,30
6	.....	.....	0,098	....	....	....	0,36
7	.....	.....	0,115	....	....	....	0,42
8	.....	.....	0,131	....	....	....	0,48
9	.....	.....	0,147	....	....	....	0,54
Centigrmm. 1	.....	.....	0,164	....	....	....	0,60
2	.....	.....	0,328	....	....	....	1,2
3	.....	.....	0,492	....	....	....	1,8
4	.....	.....	0,656	....	....	....	2,4
5	.....	.....	0,821	....	....	....	3,0
6	.....	.....	0,985	....	....	....	3,6
7	.....	.....	1,149	....	....	....	4,2
8	.....	.....	1,313	....	....	....	4,8
9	.....	.....	1,477	....	....	....	5,4
Decigrmm. 1	.....	.....	1,642	....	....	....	6,0
2	.....	.....	3,284	....	....	1,2	12,0
3	.....	.....	4,926	....	....	1,8	18,0
4	.....	.....	6,568	....	....	2,4	24,0
5	.....	.....	8,210	....	....	3,0	30,0
6	.....	.....	9,852	....	....	3,6	36,0
7	.....	.....	11,494	....	....	4,2	42,0
8	.....	.....	13,136	....	....	4,8	48,0
9	.....	.....	14,778	....	....	5,4	54,0
Grammen 1	.....	.....	16,42	....	....	6	60
2	.....	.....	32,84	....	1,2	12	120
3	.....	.....	49,26	....	1,8	18	180
4	.....	.....	65,68	....	2,4	24	240
5	.....	.....	82,10	....	3	30	300
6	.....	.....	98,52	....	3,6	36	360
7	.....	.....	114,94	....	4,2	42	420
8	.....	.....	131,36	....	4,8	48	480
9	.....	.....	147,78	....	5,4	54	540
10	.....	.....	164,20	....	6	60	600
11	.....	3,010	180,62	....	6,6	66	660
12	.....	3,284	197,04	....	7,12	71,2	712
13	.....	3,558	213,46	....	7,8	78	780
14	.....	3,831	229,88	....	8,4	84	840
15	.....	4,105	246,30	....	9	90	900
16	.....	4,378	262,72	....	9,6	96	960

Preuss. Civilgewicht.	Grammen.	Decigrammen.	Centigrammen.	Milligrammen.	—	... Landesgewicht. Quentch.	Cent.	Korn.
					.,2	10,2	102	1020
Cent 7	1,166	11,66	116,6		1,8	10,8	108	1080
8	1,333	13,33	133,3		1,14	11,4	114	1140
9	1½	15	15[illegible]		1,2	12	120	1200
Quentch. 1	1⅔	16,66		[illegible],82	1,26	12,6	126	1260
2	3⅓	33,33		361,24	1,32	13,2	132	1320
3	5	50	[illegible]	377,67	1,38	13,8	138	1380
4	6⅔	[illegible]	[illegible]	394,09	1,44	14,4	144	1440
5	8⅓		[illegible],842	410,51	1½	15	150	1500
6	10	7,115		426,93	1,56	15,6	156	1560
7	1[illegible]	7,389		443,35	1,62	16,2	162	1620
8		7,663		459,77	1,68	16,8	168	1680
9		7,936		476,20	1,74	17,4	174	1740
Lot[1] 30	1,0263	8,210		492,31	1,8	18	180	1800
31	1,0[illegible]4	8,484		509,032	....	18,6	186	1860
32	1,0947	8,757		525,452	....	19,2	192	1920
33	1,1289	9,031		541,873	....	19,8	198	1980
34	1,1631	9,305		558,293	....	20,4	204	2040
35	1,1973	9,578		574,413	....	21	210	2100
36	1,2315	9,852		591,134	....	21,6	216	2160
37	1,2657	10,126		607,554	....	22,2	222	2220
38	1,2999	10,399		623,975	....	22,8	228	2280
39	1,3341	10,673		640,395	....	23,4	234	2340
40	1,3683	10,947		656,815	....	24	240	2400
41	1,4025	11,220		673,236	....	24,6	246	2460
42	1,4368	11,494		689,856	....	25,2	252	2520
43	1,4710	11,768		706,076	....	25,8	258	2580
44	1,5052	12,042		722,497	....	26,4	264	2640
45	1,5394	12,345		738,917	....	27	270	2700
46	1,5736	12,589		755,338	....	27,6	276	2760
47	1,6078	12,862		771,758	....	28,2	282	2820
48	1,642	13,136		788,178	....	28,8	288	2880
49	1,6762	13,401		804,599	....	29,4	294	2940
50	1,7104	13,683		821,019	3	30	300	3000
51	1,7445	13,957		837,439	3,06	30,6	306	3060
52	1,779	14,231		853,860	3,12	31,2	312	3120
53	1,8131	14,505		870,280	3,18	31,8	318	3180
54	1,8473	14,778		886,701	3,24	32,4	324	3240
55	1,8815	15,052		903,121	3,30	33	330	3300
56	1,916	15,236		919,541	3,36	33,6	336	3360
57	1,945	15,599		935,962	3,42	34,2	342	3420
58	1,9841	15,873		952,382	3,48	34,8	348	3480
59	2,0183	16,147		968,803	3,54	35,4	354	3540
60	2,0525	16,420		985,223	3,60	36	360	3600
61	2,0867	16,694		1001,643	3,66	36,6	366	3660
62	2,1209	16,968		1018,064	3,72	37,2	372	3720
63	2,1551	17,241		1034,484	3,78	37,8	378	3780

Preuss. edicinal-ewicht.	Grammen.	Decigrammen.	Centigrammen.	Milligrammen.	Loth.		Quentchen.		Cent.		Kern.
Unze 1	29,23	292,3	2923	....	1	+	7	+	5	+	3,916
2	58,46	584,6	5846	....	3	+	5			+	7,832
3	87,69	876,9	8769	....	5	+	2	+	6	+	1,749
4	116,92	1169,2	11692	....	7			+	1	+	5,665
5	146,16	1461,6	14616	....	8	+	7	+	6	+	9,581
6	175,39	1753,9	17539	....	10	+	5	+	2	+	3,497
7	204,62	2046,2	20462	....	12	+	2	+	7	+	7,414
8	233,85	2338,5	23385	....	14			+	3	+	1,330
9	263,09	2630,9	26309	....	15	+	7	+	8	+	5,246
10	292,32	2923,2	29232	....	17	+	5	+	3	+	9,163
11	321,55	3215,5	32155	....	19	+	2	+	9	+	3,079
12	350,78	3507,8	35078	....	21			+	4	+	6,995
13	380,01	3800,1	38001	....	22	+	8			+	0,911
14	409,24	4092,4	40924	....	24	+	5	+	5	+	4,828
15	438,48	4384,8	43848	....	26	+	3			+	8,744
16	467,71	4677,1	46771	....	28			+	6	+	2,660

V. Tabelle zur Verwandlung
euen preussischen Civilgewichts in Grammengewicht und preussisches Medicinalgewicht.

uss. ewicht.	Grammen.	Decigrammen.	Centigrammen.	Milligrammen.	Medicinalgewicht. Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Grane.
rn 1	.....	.....	.....	$16^2/_3$	....	....	....	0,27
2	.....	.....	.....	$33^1/_3$	....	....	....	0,54
3	.....	.....	5	50	....	....	....	0,82
4	.....	.....	$6^2/_3$	66,6	....	....	....	1,09
5	.....	.....	$8^1/_3$	83,3	....	....	....	1,36
6	.....	1	10	100	....	....	....	1,64
7	.....	1,166	$11^2/_3$	116,6	....	....	....	1,91
8	.....	1,333	$13^1/_3$	133,3	....	....	....	2,19
9	.....	$1^1/_2$	15	150	....	....	....	2,46
nt 1	.....	1,66	16,6	166	....	....	....	2,73
2	.....	3,33	33,3	333	....	....	....	5,47
3	.....	5	50	500	....	....	....	8,21
4	.....	6,66	66,6	666	....	....	....	10,95
5	.....	8,33	83,3	833	....	....	....	13,68
6	1	10	100	1000	....	....	....	16,43

VI. Tabelle zur Verwandlung

les Grammengewichts in preussisches Medicinalgewicht und in neues Civilgewicht (Zollvereinsgewicht). (Vergl. S. 808.)

ammen-ewicht.	Medicinalgewicht.			Neues Landesgewicht.			
	Unzen.	Drachmen.	Grane.	Loth.	Quentch.	Cent.	Korn.
ligrmm. 1	.....	.....	0,016	....	....	....	0,06
2	.....	.....	0,033	....	....	....	0,12
3	.....	.....	0,049	....	....	....	0,18
4	.....	.....	0,065	....	....	....	0,24
5	.....	.....	0,082	....	....	....	0,30
6	.....	.....	0,098	....	....	....	0,36
7	.....	.....	0,115	....	....	....	0,42
8	.....	.....	0,131	....	....	....	0,48
9	.....	.....	0,147	....	....	....	0,54
igrmm. 1	.....	.....	0,164	....	....	....	0,60
2	.....	.....	0,328	....	....	....	1,2
3	.....	.....	0,492	....	....	....	1,8
4	.....	.....	0,656	....	....	....	2,4
5	.....	.....	0,821	....	....	....	3,0
6	.....	.....	0,985	....	....	....	3,6
7	.....	.....	1,149	....	....	....	4,2
8	.....	.....	1,313	....	....	....	4,8
9	.....	.....	1,477	....	....	....	5,4
igrmm. 1	.....	.....	1,642	....	....	....	6,0
2	.....	.....	3,284	....	....	1,2	12,0
3	.....	.....	4,926	....	....	1,8	18,0
4	.....	.....	6,568	....	....	2,4	24,0
5	.....	.....	8,210	....	....	3,0	30,0
6	.....	.....	9,852	....	....	3,6	36,0
7	.....	.....	11,494	....	....	4,2	42,0
8	.....	.....	13,136	....	....	4,8	48,0
9	.....	.....	14,778	....	....	5,4	54,0
ımmen 1	.....	.....	16,42	....	....	6	60
2	.....	.....	32,84	....	1,2	12	120
3	.....	.....	49,26	....	1,8	18	180
4	.....	.....	65,68	....	2,4	24	240
5	.....	.....	82,10	....	3	30	300
6	.....	.....	98,52	....	3,6	36	360
7	.....	.....	114,94	....	4,2	42	420
8	.....	.....	131,36	....	4,8	48	480
9	.....	.....	147,78	....	5,4	54	540
10	.....	.....	164,20	....	6	60	600
11	.....	3,010	180,62	....	6,6	66	660
12	.....	3,284	197,04	....	7,12	71,2	712
13	.....	3,558	213,46	....	7,8	78	780
14	.....		229,88	....	8,4	84	840
15	...		246,30	....	9	90	900
16	...		262,72	....	9,6	96	960

VII. Reductionstabelle
der Aräometergrade von Baumé,*) Cartier und Beck auf specifische Gewichte bei $12^1/_2$° C. Temperatur.

1) Für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Grade.	Baumé.	Beck.	Grade.	Baumé.	Beck.	Grade.	Baumé.	Beck.
0	1,000	1,0000	26	1,221	1,1806	52	1,566	1,4407
1	1,007	1,0059	27	1,231	1,1888	53	1,583	1,4530
2	1,014	1,0119	28	1,242	1,1972	54	1,601	1,4655
3	1,022	1,0180	29	1,252	1,2057	55	1,618	1,4783
4	1,029	1,0241	30	1,261	1,2143	56	1,638	1,4912
5	1,036	1,0303	31	1,275	1,2230	57	1,659	1,5044
6	1,044	1,0366	32	1,286	1,2319	58	1,678	1,5179
7	1,052	1,0429	33	1,298	1,2409	59	1,698	1,5315
8	1,060	1,0494	34	1,309	1,2500	60	1,718	1,5454
9	1,067	1,0559	35	1,321	1,2593	61	1,739	1,5596
10	1,075	1,0625	36	1,334	1,2687	62	1,760	1,5741
11	1,083	1,0692	37	1,346	1,2782	63	1,782	1,5888
12	1,091	1,0759	38	1,359	1,2879	64	1,804	1,6038
13	1,100	1,0828	39	1,372	1,2977	65	1,827	1,6190
14	1,106	1,0897	40	1,384	1,3077	66	1,850	1,6346
15	1,116	1,0968	41	1,398	1,3178	67	1,874	1,6505
16	1,125	1,1039	42	1,412	1,3281	68	1,898	1,6667
17	1,134	1,1111	43	1,426	1,3386	69	1,922	1,6832
18	1,143	1,1184	44	1,440	1,3492	70	1,947	1,7000
19	1,152	1,1258	45	1,454	1,3600	71	1,973	1,7172
20	1,162	1,1333	46	1,470	1,3710	72	2,000	1,7347
21	1,171	1,1409	47	1,485	1,3821	73	....	1,7526
22	1,180	1,1489	48	1,501	1,3934	74	....	1,7708
23	1,190	1,1565	49	1,516	1,4050	75	....	1,7895
24	1,199	1,1644	50	1,532	1,4167	76	....	1,8085
25	1,210	1,1724	51	1,549	1,4286			

*) Die Aräometer von Baumé (Apotheker und Professor der Chemie in Paris, starb. 76 Jahr alt, 1804) haben noch jetzt eine ausgebreitete Anwendung. Das eine ist für Flüssigkeiten, welche schwerer sind als Wasser, das andere für leichtere bestimmt. Die Fundamentalpunkte für das erstere bestimmte Baumé durch reines Wasser und eine Lösung von 15 Th. trockenen Kochsalzes in 85 Th. Wasser, theilte den Abstand in 15 gleiche Theile und trug noch 55 solcher Theile auf das untere Ende der Scala. Für das zweite gaben die Fundamentalpunkte reines Wasser und eine Lösung von 1 Th. Kochsalz und 9 Th. Wasser. Den Abstand zwischen beiden theilte Baumé in 10 gleiche Theile, bezeichnete den untersten mit 0, den obersten (dem specifischen Gewichte des Wassers entsprechenden) mit 10, und trug nun noch 40 solcher Theile auf das obere Ende der Scala. Die Temperatur dabei war die mittlere der Luft ohne nähere Bestimmung.

mmen-wicht.	Medicinalgewicht.			Neues Landesgewicht.			
	Unzen.	Drachmen.	Grane.	Loth.	Quentch.	Cent.	Korn.
mmen 64	2,1894	17,515	1050,904	3,84	38,4	384	3840
65	2,2235	17,789	1067,325	3,90	39	390	3900
66	2,2578	18,062	1083,745	3,96	39,6	396	3960
67	2,292	18,336	1100,169	4,02	40,2	402	4020
68	2,3262	18,609	1116,587	4,08	40,8	408	4080
69	2,3604	18,883	1133,006	4,14	41,4	414	4140
70	2,3946	19,157	1149,427	4,20	42	420	4200
71	2,4288	19,431	1165,847	4,26	42,6	426	4260
72	2,463	19,704	1182,268	4,32	43,2	432	4320
73	2,4972	19,978	1198,688	4,38	43,8	438	4380
74	2,5315	20,252	1215,108	4,44	44,4	444	4440
75	2,5656	20,525	1231,529	4,5	45	450	4500
76	2,5998	20,466	1247,949	4,56	45,6	456	4560
77	2,6341	21,073	1264,370	4,62	46,2	462	4620
78	2,6683	21,346	1280,790	4,68	46,8	468	4680
79	2,7025	21,621	1297,210	4,74	47,4	474	4740
80	2,7367	21,894	1313,631	4,8	48	480	4800
81	2,7709	22,134	1330,051	4,86	48,6	486	4860
82	2,8051	22,441	1346,471	4,92	49,2	492	4920
83	2,8393	22,715	1362,892	4,98	49,8	498	4980
84	2,8736	22,989	1379,312	5,04	50,4	504	5040
85	2,9077	23,262	1395,733	5,10	51	510	5100
86	2,9419	23,536	1412,153	5,16	51,6	516	5160
87	2,9762	23,809	1428,573	5,22	52,2	522	5220
88	3,0104	24,083	1444,994	5,28	52,8	528	5280
89	3,0446	24,357	1461,414	5,34	53,4	534	5340
90	3,0788	24,630	1477,835	5,4	54	540	5400
91	3,113	24,9042	1494,25	5,46	54,6	546	
92	3,1472	25,1779	1510,67	5,52	55,2	552	
93	3,1814	25,4516	1527,09	5,58	55,8	558	
94	3,2157	25,7253	1543,52	5,64	56,4	564	
95	3,2498	25,9989	1559,94	5,70	57,0	570	
96	3,2841	26,2726	1576,36	5,76	57,6	576	
97	3,3182	26,5463	1592,77	5,82	58,2	582	
98	3,3525	26,8199	1609,19	5,88	58,8	588	
99	3,3867	27,0936	1625,62	5,94	59,4	594	
ogr. 1	3,4209	27,3673	1642,38	6	60	600	
2	6,8418	54,7346	3284,07	12			
3	10,2627	82,1019	4926,12	18			
4	13,6836	109,4692	6568,15	24			
5	17,1045	136,8365	8210,19	30 =	1 Pfund.		
6	20,5254	164,2038	9852,23	36			
7	23,9463	191,5711	11494,27	42			
8	27,3672	218,9384	13136,31	48			
9	30,7881	246,3057	147	54			
rmm. 1	34,209	273,073	1	=	2 Pfund.		

VIII. Tabelle zur Bestimmung der Gewichtsprocente in einer alkoholischen Flüssigkeit nach dem spec. Gewichte derselben bei 15,55° C. nach Fownes.

Spec. Gew. bei 15,55° C.	Gewichts-procent-gehalt an Alkohol.	Spec. Gew. bei 15,55° C.	Gewichts-procent-gehalt an Alkohol.	Spec. Gew. bei 15,55° C.	Gewichts-procent-gehalt an Alkohol.	Spec. Gew. bei 15,55° C.	Gewichts-procent-gehalt an Alkohol.	Spec. Gew. bei 15,55° C.	Gewichts-procent-gehalt an Alkohol.	Spec. Gew. bei 15,55° C.	Gewichts-procent-gehalt an Alkohol.
0,9991	0,5	0,9753	17	0,9511	34	0,9160	51	0,8769	68	0,8357	85
9981	1	9741	18	9490	35	9135	52	8745	69	8331	86
9965	2	9728	19	9470	36	9113	53	8721	70	8305	87
9947	3	9716	20	9452	37	9090	54	8696	71	8279	88
9930	4	9704	21	9434	38	9069	55	8672	72	8254	89
9914	5	9691	22	9416	39	9047	56	8649	73	8228	90
9898	6	9678	23	9396	40	9025	57	8625	74	8199	91
9884	7	9665	24	9376	41	9001	58	8603	75	8172	92
9869	8	9652	25	9356	42	8979	59	8581	76	8145	93
9855	9	9638	26	9335	43	8956	60	8557	77	8118	94
9841	10	9623	27	9314	44	8932	61	8533	78	8089	95
9828	11	9609	28	9292	45	8908	62	8508	79	8061	96
9815	12	9593	29	9270	46	8886	63	8483	80	8031	97
9802	13	9578	30	9249	47	8863	64	8459	81	8001	98
9789	14	9560	31	9228	48	8840	65	8434	82	7969	99
9778	15	9544	32	9206	49	8816	66	8408	83	7938	100
9766	16	9528	33	9184	50	8793	67	8382	84		

IX. Tabelle über das spec. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an $HO\,SO^3$ und an wasserfreier Schwefelsäure bei 15° C. nach Bineau.

Säurehydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure	Säurehydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure	Säurehydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure	Säurehydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure	Säurehydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure
100	1,8426	81,63	80	1,734	65,30	60	1,501	48,98	40	1,306	32,65	20	1,144	16,32
99	1,842	80,81	79	1,722	64,48	59	1,490	48,16	39	1,2976	31,83	19	1,136	15,51
98	1,8406	80,00	78	1,710	63,67	58	1,480	47,34	38	1,289	31,02	18	1,129	14,69
97	1,840	79,18	77	1,698	62,85	57	1,469	46,53	37	1,281	30,20	17	1,121	13,87
96	1,8384	78,36	76	1,686	62,04	56	1,4586	45,71	36	1,272	29,38	16	1,1136	13,06
95	1,8376	77,55	75	1,675	61,22	55	1,448	44,89	35	1,264	28,57	15	1,106	12,24
94	1,8356	76,73	74	1,663	60,40	54	1,438	44,07	34	1,256	27,75	14	1,098	11,42
93	1,834	75,91	73	1,651	59,59	53	1,428	43,26	33	1,2476	26,94	13	1,091	10,61
92	1,831	75,10	72	1,639	58,77	52	1,418	42,45	32	1,239	26,12	12	1,083	9,79
91	1,827	74,28	71	1,637	57,95	51	1,408	41,63	31	1,231	25,50	11	1,0756	8,98
90	1,822	73,47	70	1,615	57,14	50	1,398	40,81	30	1,223	24,68	10	1,068	8,16
89	1,816	72,65	69	1,604	56,32	49	1,3886	40,00	29	1,215	23,67	9	1,061	7,34
88	1,809	71,83	68	1,592	55,59	48	1,379	39,18	28	1,2066	22,85	8	1,0536	6,53
87	1,802	71,02	67	1,580	54,69	47	1,370	38,36	27	1,198	22,03	7	1,0464	5,71
86	1,794	70,10	66	1,578	53,87	46	1,361	37,55	26	1,190	21,22	6	1,039	4,89
85	1,786	69,38	65	1,557	53,05	45	1,351	36,73	25	1,182	20,40	5	1,032	4,08
84	1,777	68,57	64	1,545	52,24	44	1,342	35,82	24	1,174	19,58	4	1,0256	3,26
83	1,767	67,75	63	1,534	51,42	43	1,333	35,10	23	1,167	18,77	3	1,019	2,445
82	1,756	66,94	62	1,523	50,61	42	1,324	34,28	22	1,159	17,95	2	1,013	1,63
81	1,745	66,12	61	1,512	49,79	41	1,315	33,47	21	1,1516	17,14	1	1,0064	0,816

0,9...
9981
9965
9947
9930
9914
9898
9884
9869
9855
9841
9828
9815
9802
9789
9778
9766

4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

9... 9652 9638 9623 9609 9593 9578 9560 9544 9528

2... 29 30 31 32 33

920... 9184

...n verschiedenem

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	...e-...cente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.
					39,8	1,140	19,9
				...289	39,0	1,134	19,1
				1,283	38,3	1,129	18,3
			...,1	1,276	37,5	1,123	17,5
			56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
			55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
		[illegible]	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
		[illegible]	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
		1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
		1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
		1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
		1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
	[illegible]	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
	...,1	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
	...,3	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
	...,5	1,348	47,8	1,202	27,9	1,054	8,0
	67,7	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
	66,9	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
[illegible]	66,1	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,44...	65,3	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,44...	64,5	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,439	63,8	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,435	63,0	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,431	62,2	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,427	61,4	1,300	40,6	1,146	20,7	1,005	0,8
1,423	60,6						

Mit Benutzung dieser sowie der vorhergehenden und nachfolgenden Tabelle ist es leicht, das Aequivalent irgend einer verdünnten Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure zu berechnen. Man bedürfe z. B. zur Ausführung irgend einer Zersetzung 1 Aeq. reine Schwefelsäure (SO^3 = 40) oder 1 Vielfaches oder einen Bruchtheil davon, und wolle dazu gewöhnliche englische Schwefelsäure verwenden, deren spec. Gewicht man bei 15° C. = 1,834 gefunden habe, deren Säuregehalt daher nach Tabelle IX = 75,91 ⅞ ist, so ist die Rechnung folgende: 75,91 : 100 = 40 : x, also $\frac{100 \times 40}{75,91}$ = 52,69, d. h. in 52,69 Gewichtstheilen solcher Säure ist genau 1 Aeq. oder 40 Gewichtstheile reine Säure enthalten. — Officinelle Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. enthält in 100 Th. 25 Th. wirkliche Säure, das Aequivalent solcher Säure ist somit 216, denn 25 : 100 = 54 : 216. 3 Aeq. = 324 Silber bedürfen zur Oxydation und Auflösung 4 Aeq. Salpetersäure, folglich von der officinellen Säure 216 × 4 = 864 Gewichtstheile. Dieselbe Menge von letzterer Säure ist auch zur Oxydation und Auflösung von 3 Aeq. Kupfer = 95,1 Gewichtstheilen erforderlich. Nun sind in einem Doppelthaler sehr nahe 550 Grane Silber und 60 Grane Kupfer enthalten, folglich wird man zur Auflösung eines solchen an officineller Salpetersäure bedürfen 1467 + 546 = 2013 Grane oder, in Berücksichtigung, dass etwas verdunstet, sehr nahe 4½ Unzen.

IX. Tabelle über das *spec.* Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an $HO\,SO^3$ und an wasserfreier Schwefelsäure bei 15° C. nach Bineau.

Säurehydrat.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
100	1,8426	81,63	80	1,734	65,30	60	1,501	48,98	40	1,306	32,65	20	1,144	16,32
99	1,842	80,81	79	1,722	64,48	59	1,490	48,16	39	1,2976	31,83	19	1,136	15,51
98	1,8406	80,00	78	1,710	63,67	58	1,480	47,34	38	1,289	31,02	18	1,129	14,69
97	1,840	79,18	77	1,698	62,85	57	1,469	46,53	37	1,281	30,20	17	1,121	13,87
96	1,8384	78,36	76	1,686	62,04	56	1,4586	45,71	36	1,272	29,38	16	1,1136	13,06
95	1,8376	77,55	75	1,675	61,22	55	1,448	44,89	35	1,264	28,57	15	1,106	12,24
94	1,8356	76,73	74	1,663	60,40	54	1,438	44,07	34	1,256	27,75	14	1,098	11,42
93	1,834	75,91	73	1,651	59,59	53	1,428	43,26	33	1,2476	26,94	13	1,091	10,61
92	1,831	75,10	72	1,639	58,77	52	1,418	42,45	32	1,239	26,12	12	1,083	9,79
91	1,827	74,28	71	1,627	57,95	51	1,408	41,63	31	1,231	25,50	11	1,0756	8,98
90	1,822	73,47	70	1,615	57,14	50	1,398	40,81	30	1,223	24,68	10	1,068	8,16
89	1,816	72,65	69	1,604	56,32	49	1,3886	40,00	29	1,215	23,67	9	1,061	7,34
88	1,809	71,83	68	1,592	55,50	48	1,379	39,18	28	1,2066	22,85	8	1,0536	6,53
87	1,802	71,02	67	1,580	54,69	47	1,370	38,36	27	1,198	22,03	7	1,0464	5,71
86	1,794	70,20	66	1,568	53,87	46	1,361	37,55	26	1,190	21,22	6	1,039	4,89
85	1,786	69,38	65	1,557	53,06	45	1,351	36,73	25	1,182	20,40	5	1,032	4,08
84	1,777	68,57	64	1,545	52,24	44	1,342	35,82	24	1,174	19,58	4	1,0256	3,26
83	1,767	67,75	63	1,534	51,42	43	1,333	35,10	23	1,167	18,77	3	1,019	2,445
82	1,756	66,94	62	1,523	50,61	42	1,324	34,28	22	1,159	17,95	2	1,013	1,63
81	1,745	66,12	61	1,512	49,79	41	1,315	33,47	21	1,1516	17,14	1	1,0064	0,816

X. Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenem spec. Gewicht bei 15,55° C. nach Ure.

Spec. Gewicht.	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,8	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,6	1,146	20,7	1,005	0,8

Mit Benutzung dieser sowie der vorhergehenden und nachfolgenden Tabelle ist es leicht das Aequivalent irgend einer verdünnten Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure zu berechnen. Man bedürfe z. B. zur Ausführung irgend einer Zersetzung 1 Aeq. reine Schwefelsäure (SO^3 = 40) oder 1 Vielfaches oder einen Bruchtheil davon, und wolle dazu gewöhnliche englische Schwefelsäure verwenden, deren spec. Gewicht man bei 15° C. = 1,834 gefunden habe, deren Säuregehalt daher nach Tabelle IX = 75,91 % ist, so ist die Rechnung folgende: 75,91 : 100 = 40 : x, also $\frac{100 \times 40}{75,91}$ = 52,69, d. h. in 52,69 Gewichtstheilen solcher Säure ist genau 1 Aeq. oder 40 Gewichtstheile reine Säure enthalten. — Officinelle Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. enthält in 100 Th. 25 Th. wirkliche Säure, das Aequivalent solcher Säure ist somit 216, denn 25 : 100 = 54 : 216. 3 Aeq. = 324 Silber bedürfen zur Oxydation und Auflösung 4 Aeq. Salpetersäure, folglich von der officinellen Säure 216 × 4 = 864 Gewichtstheile. Dieselbe Menge von letzterer Säure ist auch zur Oxydation und Auflösung von 3 Aeq. Kupfer = 95,1 Gewichtstheilen erforderlich. Nun sind in einem Doppelthaler sehr nahe 550 Grane Silber und 60 Grane Kupfer enthalten, folglich wird man zur Auflösung eines solchen an officineller Salpetersäure bedürfen 1467 + 546 = 2013 Grane oder, in Berücksichtigung, dass etwas verdunstet, sehr nahe 4¼ Unzen.

XI. Tabelle über den Gehalt der flüssigen Chlorwasserstoffsäure an Chlor und trocknem Chlorwasserstoff bei verschiedenem spec. Gewicht bei 15,55° C. nach Ure.

Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäuregas.	Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäuregas.
1,2000	39,675	40,777	1,1226	24,202	24,874
1,1982	39,278	40,369	1,1206	23,805	24,466
1,1964	38,882	39,961	1,1185	23,408	24,058
1,1946	38,485	39,554	1,1164	23,012	23,650
1,1928	38,089	39,146	1,1143	22,615	23,242
1,1910	37,692	38,738	1,1123	22,218	22,834
1,1893	37,296	38,330	1,1102	21,822	22,426
1,1875	36,900	37,923	1,1082	21,425	22,019
1,1857	36,503	37,516	1,1061	21,028	21,611
1,1846	36,107	37,108	1,1041	20,632	21,203
1,1822	35,707	36,700	1,1020	20,235	20,796
1,1802	35,310	36,292	1,1000	19,837	20,388
1,1782	34,913	35,884	1,0980	19,440	19,980
1,1762	34,517	35,476	1,0960	19,044	19,572
1,1741	34,121	35,068	1,0939	18,647	19,165
1,1721	33,724	34,660	1,0919	18,250	18,757
1,1701	33,328	34,252	1,0899	17,854	18,349
1,1681	32,931	33,845	1,0879	17,457	17,941
1,1661	32,535	33,437	1,0859	17,060	17,534
1,1641	32,136	33,029	1,0838	16,664	17,126
1,1620	31,746	32,621	1,0818	16,267	16,718
1,1599	31,343	32,213	1,0798	15,870	16,310
1,1578	30,946	31,805	1,0778	15,474	15,902
1,1557	30,550	31,398	1,0758	15,077	15,494
1,1537	30,153	30,990	1,0738	14,680	15,087
1,1515	29,757	30,582	1,0718	14,284	14,679
1,1494	29,361	30,174	1,0697	13,887	14,271
1,1473	28,964	29,767	1,0677	13,490	13,863
1,1452	28,567	29,359	1,0657	13,094	13,456
1,1431	28,171	28,951	1,0637	12,697	13,049
1,1410	27,772	28,544	1,0617	12,300	12,641
1,1389	27,376	28,136	1,0597	11,903	12,233
1,1369	26,979	27,728	1,0577	11,506	11,825
1,1349	26,583	27,321	1,0557	11,109	11,418
1,1328	26,186	26,913	1,0537	10,712	11,010
1,1308	25,789	26,505	1,0517	10,316	10,602
1,1287	25,392	26,098	1,0497	9,919	10,194
1,1267	24,996	25,690	1,0477	9,522	9,786
1,1247		25,282	1,0457	9,126	9,379

X. Tabelle üb...
der wasserhaltigen Salpetersäure ...
spec. Gewi...

Spec. Gewicht.	Säureprocente.
1,500	79.
1,498	7
1,496	
1,494	
1,491	
1,48	
1,...	

...	...wicht.	Chlorgehalt.	Salzsäuregas.
	1,0220	4,365	4,486
	1,0200	3,968	4,078
	1,0180	3,571	3,670
...47	1,0160	3,174	3,262
...340	1,0140	2,778	2,854
6,932	1,0120	2,381	2,447
6,524	1,0100	1,984	2,039
6,116	1,0080	1,588	1,631
5,709	1,0060	1,191	1,124
5,301	1,0040	0,795	0,816
4,893	1,0020	0,397	0,408

XII. Tabelle über den Gehalt

der Aetznatronlösung an wasserleerem Natron (Natriumoxyd) bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Tünnermann.

Spec. Gewicht.	Procente.	Spec. Gewicht.	Procente.	Spec. Gewicht.	Procente.
1,4285	30,220	1,2912	19,945	1,1330	9,066
1,4193	29,616	1,2843	19,341	1,1233	8,462
1,4101	29,011	1,2775	18,730	1,1137	7,857
1,4011	28,407	1,2708	18,132	1,1042	7,253
1,3923	27,802	1,2642	17,528	1,0948	6,648
1,3836	27,200	1,2578	16,923	1,0855	6,044
1,3751	26,594	1,2515	16,319	1,0764	5,540
1,3668	25,989	1,2453	15,814	1,0675	4,835
1,3586	25,385	1,2392	15,110	1,0587	4,231
1,3505	24,780	1,2280	14,506	1,0500	3,626
1,3426	24,176	1,2178	13,901	1,0414	3,022
1,3349	23,572	1,2058	13,297	1,0330	2,418
1,3273	22,967	1,1948	12,692	1,0246	1,813
1,3198	22,363	1,1841	12,088	1,0163	1,209
1,3143	21,894	1,1734	11,484	1,0081	0,604
1,3125	21,758	1,1630	10,879	1,0040	0,302
1,3053	21,154	1,1528	10,275		
1,2982	20,550	1,1428	9,670		

XIII. Tabelle über den Gehalt

'sung an wasserleerem Kali (Kaliumoxyd) bei verschiedenen
c. Gewichten bei 15° C. nach Tünnermann.

icht.	Kali-procente.	Spec. Gewicht.	Kali-procente.	Spec. Gewicht.	Kali-procente.
1,3300	28,290	1,1979	18,671	1,0819	8.487
1,3131	27,158	1,1838	17,540	1.0703	7.355
1,2966	26,027	1,1702	16,408	1.0589	6.224
1,2805	24.895	1,1568	15,277	1,0478	5.002
1,2648	23.764	1,1437	14,145	1,0369	3.961
1,2493	22,632	1,1308	13.013	1.0260	2.829
1,2342	21.500	1,1182	11.882	1.0153	1.697
1,2268	20.935	1,1059	10.750	1,0050	0.5658
1,2122	19.803	1.0938	9,619		

XIV. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von kohlensaurem Kali an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.
1,55728	51	1.39476	38	1.24575	25	1.11238	12
1.54408	50	1.38279	37	1.23517	24	1.10258	11
1.53135	49	1.37082	36	1.22459	23	1.09278	10
1,51861	48	1.35885	35	1.21402	22	1.08337	9
1.50588	47	1.34729	34	1.20344	21	1.07396	8
1.49314	46	1.33573	33	1.19286	20	1.06454	7
1.48041	45	1.32417	32	1.18265	19	1.05513	6
1.46807	44	1.31261	31	1.17243	18	1.04572	5
1,45573	43	1.30105	30	1.16222	17	1.03658	4
1.44338	42	1.28999	29	1.15200	16	1.02743	3
1,43104	41	1.27893	28	1.14179	15	1.01829	2
1,41870	40	1.26787	27	1.13199	14	1.00914	1
1,40673	39	1.25681	26	1.12219	13		

$$\frac{x\,KO\,CO_2}{1.466} = x\,KO.$$

Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäure-gas.	Spec. Gewicht.	Chlorgehalt.	Sa
1,0437	8,729	8,971	1,0220	4,365	
1,0417	8,332	8,563	1,0200	3,968	
1,0397	7,935	8,155	1,0180	3,571	
1,0377	7,538	7,747	1,0160	3,174	
1,0357	7,141	7,340	1,0140	2,778	
1,0337	6,745	6,932	1,0120	2,381	
1,0318	6,348	6,524	1,0100	1,984	
1,0298	5,951	6,116	1,0080	1,588	
1,0279	5,554	5,709	1,0060	1,191	
1,0259	5,158	5,301	1,0040	0,795	
1,0239	4,762	4,893	1,0020	0,397	

XII. Tabelle über den Gehalt

der Aetznatronlösung an wasserleerem Natron (Natriumoxyd) bei v
denen spec. Gewichten bei 15° C. nach Tünnermann.

Spec. Gewicht.	Procente.	Spec. Gewicht.	Procente.	Spec. Gewicht.	P
1,4285	30,220	1,2912	19,945	1,1330	
1,4193	29,616	1,2843	19,341	1,1233	
1,4101	29,011	1,2775	18,730	1,1137	
1,4011	28,407	1,2708	18,132	1,1042	
1,3923	27,802	1,2642	17,528	1,0948	
1,3836	27,200	1,2578	16,923	1,0855	
1,3751	26,594	1,2515	16,319	1,0764	
1,3668	25,989	1,2453	15,814	1,0675	
1,3586	25,385	1,2392	15,110	1,0587	
1,3505	24,780	1,2280	14,506	1,0500	
1,3426	24,176	1,2178	13,901	1,0414	
1,3349	23,572	1,2058	13,297	1,0330	
1,3273	22,967	1,1948	12,692	1,0246	
1,3198	22,363	1,1841	12,088	1,0163	
1,3143	21,894	1,1734	11,484	1,0081	
1,3125	21,758	1,1630	10,879	1,0040	
1,3053	21,154	1,1528	10,275		
1,2982	20,550	1,1428	9,670		

XIII. Tabelle über den Gehalt

der Aetzkalilösung an wasserleerem Kali (Kaliumoxyd) bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Tünnermann.

Spec. Gewicht.	Kali-procente.	Spec. Gewicht.	Kali-procente.	Spec. Gewicht.	Kali-procente.
1,3300	28,290	1,1979	18,671	1,0819	8,487
1,3131	27,158	1,1838	17,540	1,0703	7,355
1,2966	26,027	1,1702	16,408	1,0589	6,224
1,2805	24,895	1,1568	15,277	1,0478	5,002
1,2648	23,764	1,1437	14,145	1,0369	3,961
1,2493	22,632	1,1308	13,013	1,0260	2,829
1,2342	21,500	1,1182	11,882	1,0153	1,697
1,2268	20,935	1,1059	10,750	1,0050	0,5658
1,2122	19,803	1,0938	9,619		

XIV. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von kohlensaurem Kali an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.
1,55728	51	1,39476	38	1,24575	25	1,11238	12
1,54408	50	1,38279	37	1,23517	24	1,10258	11
1,53135	49	1,37082	36	1,22459	23	1,09278	10
1,51861	48	1,35885	35	1,21402	22	1,08337	9
1,50588	47	1,34729	34	1,20344	21	1,07396	8
1,49314	46	1,33573	33	1,19286	20	1,06454	7
1,48041	45	1,32417	32	1,18265	19	1,05513	6
1,46807	44	1,31261	31	1,17243	18	1,04572	5
1,45573	43	1,30105	30	1,16222	17	1,03658	4
1,44338	42	1,28999	29	1,15200	16	1,02743	3
1,43104	41	1,27893	28	1,14179	15	1,01829	2
1,41870	40	1,26787	27	1,13199	14	4,00914	1
1,40673	39	1,25681	26	1,12219	13		

$$\frac{x\,KO\,CO^2}{1{,}466} = x\,KO.$$

XV. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von kohlensaurem Natron an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

Spec. Gewicht.	Salzprocente.	Spec. Gewicht.	Salzprocente.
1,1495	14	1,07369	7
1,13845	13	1,06309	6
1,12740	12	1,05255	5
1,11655	11	1,04201	4
1,10571	10	1,03151	3
1,0950	9	1,02101	2
1,0843	8	1,0105	1

$$x \, NaO \, CO^2 \times 2{,}691 = x \, NaO \, CO^2 \, 10HO$$

$$\frac{x \, NaO \, CO^2}{1{,}705} = x \, NaO$$

XVI. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von Chlornatrium an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

Spec. Gewicht.	Salzprocente.	Spec. Gewicht.	Salzprocente.	Spec. Gewicht.	Salzprocente.	Spec. Gewicht.	Salzprocente.
1,20098	26	1,14315	19	1,08859	12	1,03624	5
1,19228	25	1,13523	18	1,08097	11	1,02899	4
1,18404	24	1,12730	17	1,07335	10	1,02174	3
1,17580	23	1,11938	16	1,06593	9	1,01450	2
1,16755	22	1,11146	15	1,05851	8	1,00725	1
1,15931	21	1,10384	14	1,05108	7		
1,15107	20	1,09622	13	1,04366	6		

XVII. Tabelle über den Gehalt

einer Lösung von Chlorammonium an aufgelöstem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

Spec. Gewicht.	Salzprocente.	Spec. Gewicht.	Salzprocente.	Spec. Gewicht.	Salzprocente.	Spec. Gewicht.	Salzprocente.
1,07375	26	1,05648	19	1,03658	12	1,01580	5
1,07304	25	1,05367	18	1,03370	11	1,01264	4
1,07029	24	1,05086	17	1,03081	10	1,00948	3
1,06754	23	1,04805	16	1,02781	9	1,00632	2
1,06479	22	1,04524	15	1,02481	8	1,00316	1
1,06204	21	1,04325	14	1,02180	7		
1,05929	20	1,03947	13	1,01880	6		

XVIII. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von Chlorcalcium an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.
1,40330	40	1,28789	30	1,18222	20	1,08695	10
1,39150	39	1,27704	29	1,17250	19	1,07808	9
1,37970	38	1,26619	28	1,16277	18	1,06921	8
1,36790	37	1,25535	27	1,15305	17	1,06033	7
1,35610	36	1,24450	26	1,14332	16	1,05146	6
1,34430	35	1,23365	25	1,13360	15	1,04259	5
1,33302	34	1,22336	24	1,12427	14	1,03407	4
1,32174	33	1,21308	23	1,11494	13	1,02555	3
1,31045	32	1,20279	22	1,10561	12	1,01704	2
1,29917	31	1,19251	21	1,09628	11	1,00852	1

XIX. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von Chlorbaryum an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	
1,28267	26	1,12711	13	
1,27017	25	1,11643	12	
1,25736	24	1,10576	11	
1,24455	23	1,09508	10	
1,23173	22	1,08523	9	
1,21892	21	1,07538	8	
1,20611	20	1,06554	7	x BaCl × 1,174 = x BaCl 2HO
1,19458	19	1,05569	6	
1,18305	18	1,04584	5	
1,17152	17	1,03667	4	
1,15999	16	1,02750	3	
1,14846	15	1,01834	2	
1,13778	14	1,00917	1	

XX. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von schwefelsaurem Natron an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	
1,11170	12	1,07375	8	1,03650	4	
1,10246	11	1,06437	7	1,02736	3	$x\,NaO\,SO^3 \times 2{,}2676$
1,09275	10	1,05500	6	1,01822	2	$= x\,NaO\,SO^3\,10HO$
1,08325	9	1,04575	5	1,00911	1	

XXI. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von schwefelsaurem Kali an Salz bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.
1,08305	10	1,04947	6	1,01635	2
1,07499	9	1,04105	5	1,00820	1
1,06644	8	1,03277	4		
1,05790	7	1,02450	3		

XXII. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia an krystallisirtem und wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

Spec. Gewicht.	Gehalt an krystall. Salze ($MgO\,SO^3\,7HO$)	Gehalt an wasserleerem Salze.	Spec. Gewicht.	Gehalt an krystall. Salze. ($MgO\,SO^3\,7HO$)	Gehalt an wasserleerem Salze.
1,28802	51,726	25¼	1,13945	26,634	13
1,28478	51,218	25	1,12806	24,585	12
1,27225	49,170	24	1,11668	22,536	11
1,25972	47,121	23	1,10529	20,487	10
1,24718	45,072	22	1,09454	18,439	9
1,23465	43,023	21	1,08379	16,390	8
1,22212	40,975	20	1,07304	14,341	7
1,21014	38,926	19	1,06229	12,292	6
1,19816	36,877	18	1,05154	10,244	5
1,18618	34,828	17	1,04123	8,195	4
1,17420	32,780	16	1,03092	6,146	3
1,16222	30,731	15	1,02062	4,097	2
1,15083	28,682	14	1,01031	2,049	1

XXIII. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von salpetersaurem Kali an Salz bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.	Spec. Gewicht.	Salz-procente.
1,14417	21,074	1,10701	16	1,06524	10	1,02566	4
1,14361	21	1,09977	15	1,05861	9	1,01924	3
1,13599	20	1,09286	14	1,05197	8	1,01283	2
1,12875	19	1,08596	13	1,04534	7	1,00641	1
1,12150	18	1,07905	12	1,03870	6		
1,11426	17	1,07215	11	1,03207	5		

XXIV. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von Weinsäure an Weinsäurehydrat bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

Spec. Gewicht.	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.	Spec. Gewicht.	Säure-procente.
1,3220	57,9	1,2259	43	1,1393	28	1,0613	13
1,3159	57	1,2198	42	1,1338	27	1,0665	12
1,3093	56	1,2138	41	1,1282	26	1,0517	11
1,3027	55	1,2078	40	1,1227	25	1,0469	10
1,2961	54	1,2019	39	1,1175	24	1,0420	9
1,2894	53	1,1959	38	1,1124	23	1,0371	8
1,2828	52	1,1900	37	1,1072	22	1,0322	7
1,2762	51	1,1840	36	1,1020	21	1,0273	6
1,2696	50	1,1781	35	1,0969	20	1,0224	5
1,2632	49	1,1726	34	1,0917	19	1,0179	4
1,2568	48	1,1670	33	1,0865	18	1,0136	3
1,2504	47	1,1615	32	1,0813	17	1,0090	2
1,2441	46	1,1560	31	1,0761	16	1,0045	1
1,2377	45	1,1504	30	1,0709	15		
1,2317	44	1,1449	29	1,0661	14		

XXV. Tabelle über den Gehalt des wässerigen Salmiakgeistes an Ammoniak bei verschiedenen spec. Gewichten bei 14° C. nach Carius.

Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Spec. Gewicht.	Procente Ammoniak.
0,8976	30,0	0,9133	24,0	0,9314	18,0	0,9520	12,0	0,9749	6,0
0,8981	29,8	0,9139	23,8	0,9321	17,8	0,9527	11,8	0,9757	5,8
0,8986	29,6	0,9145	23,6	0,9327	17,6	0,9534	11,6	0,9765	5,6
0,8991	29,4	0,9150	23,4	0,9333	17,4	0,9542	11,4	0,9773	5,4
0,8996	29,2	0,9156	23,2	0,9340	17,2	0,9549	11,2	0,9781	5,2
0,9001	29,0	0,9162	23,0	0,9347	17,0	0,9556	11,0	0,9790	5,0
0,9006	28,8	0,9168	22,8	0,9353	16,8	0,9563	10,8	0,9799	4,8
0,9011	28,6	0,9174	22,6	0,9360	16,6	0,9571	10,6	0,9807	4,6
0,9016	28,4	0,9180	22,4	0,9366	16,4	0,9578	10,4	0,9815	4,4
0,9021	28,2	0,9185	22,2	0,9373	16,2	0,9586	10,2	0,9823	4,2
0,9026	28,0	0,9191	22,0	0,9380	16,0	0,9593	10,0	0,9831	4,0
0,9031	27,8	0,9197	21,8	0,9386	15,8	0,9601	9,8	0,9839	3,8
0,9036	27,6	0,9203	21,6	0,9393	15,6	0,9608	9,6	0,9847	3,6
0,9041	27,4	0,9209	21,4	0,9400	15,4	0,9616	9,4	0,9855	3,4
0,9047	27,2	0,9215	21,2	0,9407	15,2	0,9623	9,2	0,9863	3,2
0,9052	27,0	0,9221	21,0	0,9414	15,0	0,9631	9,0	0,9873	3,0
0,9057	26,8	0,9227	20,8	0,9420	14,8	0,9639	8,8	0,9882	2,8
0,9063	26,6	0,9233	20,6	0,9427	14,6	0,9647	8,6	0,9890	2,6
0,9068	26,4	0,9239	20,4	0,9434	14,4	0,9654	8,4	0,9899	2,4
0,9073	26,2	0,9245	20,2	0,9441	14,2	0,9662	8,2	0,9907	2,2
0,9078	26,0	0,9251	20,0	0,9449	14,0	0,9670	8,0	0,9915	2,0
0,9083	25,8	0,9257	19,8	5,9456	13,8	9,9677	7,8	0,9924	1,8
0,9089	25,6	0,9264	19,6	0,9463	13,6	0,9685	7,6	0,9932	1,6
0,9094	25,4	0,9271	19,4	0,9470	13,4	0,9693	7,4	0,9941	1,4
0,9100	25,2	0,9277	19,2	0,9477	13,2	0,9701	7,2	0,9950	1,2
0,9106	25,0	0,9283	19,0	0,9484	13,0	0,9709	7,0	0,9959	1,0
0,9111	24,8	0,9289	18,8	0,9491	12,8	0,9717	6,8	0,9967	0,8
0,9116	24,6	0,9296	18,6	0,9498	12,6	0,9725	6,6	0,9975	0,6
0,9122	24,4	0,9302	18,4	0,9505	12,4	0,9733	6,4	0,9983	0,4
0,9127	24,2	0,9308	18,2	0,9512	12,2	0,9741	6,2	0,9991	0,2

XXVI. Tabelle über den Siedpunkt wässeriger Salzlösungen bei verschiedenem Salzgehalt nach Legrand (Gmelin's Handbuch I, S. 252).

(Unter dem Querstriche befindet sich der Siedpunkt der gesättigten Lösung.)

Siedp.	CaCl	$KO\,\overline{Ac}$	$KO\,CO^2$	$NaO\,\overline{Ac}$	$NaO\,NO^5$	$KO\,NO^5$	AmCl	$2KO,\overline{T}$	Siedp.	NaCl
101°	10,0	10,5	13,0	9,9	9,3	12,2	7,8	26,9	100,5°	4,4
102	16,5	20,0	22,5	17,6	18,7	26,4	13,9	47,2	101	7,7
103	21,6	28,6	31,0	24,1	28,2	42,2	19,7	65,0	101,5	10,8
104	25,8	36,4	38,8	30,5	37,9	59,6	25,2	82,3	102	13,4
105	29,4	43,4	46,1	36,7	47,7	78,3	30,5	100,1	102,5	15,9
106	32,6	49,8	53,1	42,9	57,6	98,2	35,7	118,5	103	18,3
107	35,6	55,8	59,6	49,3	67,7	119,0	41,3	137,3	103,5	20,7
108	38,5	61,6	65,9	55,8	77,9	140,6	47,3	156,5	104	23,1
109	41,3	67,4	71,9	62,4	88,3	163,0	53,5	176,1	104,5	25,5
110	44,0	73,3	77,6	69,2	98,8	185,9	59,9	196,2	105	27,7
111	46,8	79,3	83,0	76,2	109,5	209,2	66,4	216,8	106	31,8
112	49,7	85,3	88,2	83,4	120,3	233,0	73,3	237,9	107	35,8
113	52,8	91,4	93,2	90,9	131,3	257,6	80,8	259,5	108	39,7
114	55,6	97,6	98,0	98,8	142,4	283,3	88,1	281,6	108,4	40,2
115	58,6	103,9	102,8	107,1	153,7	310,2	114,2°:	114,7°:		
116	61,6	110,3	107,5	115,8	165,2	115,9°:	88,9	296,2		
117	64,6	116,8	112,3	125,1	176,8	335,1				
118	67,6	123,4	117,1	134,9	188,6					
119	70,6	130,1	122,0	145,2	200,5					
120	73,6	136,9	127,0	156,1	212,6					
122	79,8	150,8	137,0	175,3	121°:					
124	86,2	165,1	147,1	204,5	224,8					
126	92,4	180,1	157,3	124,4°:						
128	98,2	196,1	167,7	209,0						
130	104,6	213,0	178,1							
132	110,9	230,6	188,8							
136	123,5	267,5	135°:							
140	136,3	308,3	205,0							
144	149,4	354,9								
148	163,2	407,9								
152	178,1	467,6								
156	194,3	534,1								
160	212,1	607,4								
164	231,5	687,6								
168	252,8	775,0								
172	276,1	169°:								
176	301,4	798,2								
179,5	325,0									

Das

mit dem 1. Januar 1868 in Kraft tretende

G e s e t z,

betreffend das Preussische Medicinal Gewicht,

lautet, wie folgt:

§ 1. Das Pfund, wie solches durch den § 1 des Gesetzes vom 17. Mai 1856 Gesetz-Sammlung von 1856, S. 545, — beziehungsweise § 1 des Gesetzes vom 26. März 1860 — Gesetz-Sammlung von 1860, S. 113 — als Einheit des Preussischen Gewichts festgestellt ist, soll auch als Medicinal-Gewicht zur Anwendung kommen.

Dieses Pfund ist hiernach gleich einem Pfunde und $5_{,104579}$ Unzen (1 Pfund 5 Unzen 2 Scrupel $10_{,2}$ Gran) des bisherigen Medicinal-Gewichts.

§ 2. Das Pfund wird als Medicinal-Gewicht in fünfhundert Theile getheilt mit decimaler Unter-Abtheilung.

Der fünfhundertste Theil des Pfundes erhält den Namen „Gramme."

Die decimalen Unter-Abtheilungen des Gramm werden der betreffenden Abstufung seines zehnten, hundertsten und tausendsten Theils entsprechend mit dem Namen „Decigramm," „Centigramm" und „Milligramm" bezeichnet.

§ 3. Die vorstehenden Bestimmungen treten mit dem 1. Jan. 1868 in Kraft.

Von diesem Zeitpunkt ab dürfen andere, als diesem Gesetz entsprechende Gewichte in den Apotheken nicht angewendet werden.

Die in den Gesetzen gegen die Benutzung unrichtiger, zum Wiegen bestimmter Werkzeuge und gegen den Besitz ungestempelter Gewichte angedrohten Strafen treten auch in dem Falle ein, wenn nach dem genannten Zeitpunkt in den Apotheken dem gegenwärtigen Gesetze nicht entsprechende, wenngleich mit dem Stempel einer Aichungs-Behörde versehene Gewichte benutzt oder vorgefunden werden.

§ 4. Der Minister für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten und der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten werden mit der Ausführung dieses Gesetzes beauftragt.

(Behufs des Vergleiches des bisher üblichen Medicinalgewichts mit obigem neuen und umgekehrt vgl. Tab. IV. und VI.)

V.

Vergleichende Uebersicht

der

NOMENCLATUR

der arzneilich angewandten chemischen Präparate

der Pharmacopoea Germaniae,
harmacopöen von Preussen, der Schweiz, England, Frankreich und Russland,

wie

der von Hannover, Hessen und Schleswig-Holstein.

I. Vergleichende Uebersicht der Nomenclatur

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helvetica. (1865.)
Acetum purum. (Gehalt an wasserleerer Essigs. 4,8 %.)	vacat.	Acidum aceticum dilutum (Gehalt an wasserleerer Essigs. 5 %.)
Acidum aceticum concentr. (Spec. Gew. = 1,068.)	Acidum aceticum.	vacat.
Acidum aceticum dilutum. (Spec. Gew. = 1,04 = 25 %.)	Acidum aceticum dilutum. (Spec. Gew. = 1,038 = 24⅔ %.)	Acidum aceticum. (Spec. Gew. = 1,04 = 25 %.)
Acidum arsenicosum[1].	Acidum arsenicosum.	Acidum arseniosum.
Acidum benzoicum.	Acidum benzoic. sublimat.	Acidum benzoicum.
Acidum chloroso-nitros.[2].	vacat.	Acidum chloroso-nitrosum.
Acidum citricum.	vacat.	Acidum citricum.
Acidum hydrochloratum crudum. (Spec. Gew. = 1,165—1,170.)	Acidum hydrochloratum crudum. (Spec. Gew. = 1,165—1,170.)	Acidum hydrochloric. crud. (Spec. Gew. = 1,17.)
Acidum hydrochloratum purum[3]. (Spec. Gew. = 1,124 = 25%.)	Acidum hydrochlorat. (Sp. Gew. = 1,124.)	Acidum hydrochloricum. (Spec. Gew. = 1,120 = 24½ %.)

1) Der Ausdruck *arsenicosum*, von *Arsenicum* abgeleitet, womit ursprünglich das gelbe Schwefelarsen (Operment) bezeichnet wurde, ist weit minder correct, als *arseniosum*, von *Arsenium* abgeleitet, dem gegenwärtig allgemein üblichen lateinischen Namen des Elementarstoffes Arsen. Für arsensauer ergiebt sich dann der Ausdruck *arsenicum*, während man in ersterem Falle *arsenicicum* würde sagen müssen.

2) Dem Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure, dessen Mischungsverhältnisse von den Pharmacopöen, welche es aufgenommen haben, sehr abweichend angegeben werden, gebührt wohl, schon aus diesem Grunde, in einer rationellen Pharmacopöe keine Aufnahme, und es wird am zweckmässigsten den Aerzten und ebenso den Chemikern überlassen, in vorkommenden Fällen, je nach Bedürfniss, die Verhältnisse der einzelnen Gemengtheile zu bestimmen, da das Gemisch ohnedem nicht vorräthig gehalten werden darf, auch wegen der Veränderlichkeit im Verlaufe der Aufbewahrung nicht vorräthig gehalten werden kann. Aus letzterem Grunde ist

..h angewandten chemischen Präparate.

..copoeia. ..64.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russisch. Pharmacopöe α). (1866.)
Acidum aceticum dilutum. (Gehalt an wasserleerer Essigs. $3\frac{1}{2}$ %.)	Acetum stillatitium.	Acetum purum s. Acid. acet. dilut. (Sp. Gew. 1,006—1,007 = 4,166 %) β).
Acidum aceticum glaciale. (Spec. Gew. = 1,065.)	Acidum aceticum purum. (Spec. Gew. = 1,063.)	Acid. acet. concentratissim. (Sp. G. = 1,07 = 80 %.)
Acidum aceticum. (Spec. Gew. = 1,044 = 28 %.)	vacat.	Acidum aceticum s. Acetum concentratum. (Sp. Gew. = 1,040 = 25 %.)
Acidum arseniosum.	Acidum arseniosum.	Acidum arsenicosum.
Acidum benzoicum.	Acidum benzoic. sublimat.	Acidum benzoic. sublimat.
Acid. nitro-hydrochl. dilut.	Aqua regalis.	Acidum chloro-nitricum.
Acidum citricum.	Acidum citricum.	Acidum citricum.
vacat.	Acidum chlorhydric. (crud.) (Spec. Gew. = 1,18.)	Acidum hydrochlorat. crud. (Spce. Gew. = 1,150—1,170 = 30—34 %.)
Acidum hydrochloricum. (Spec. Gew. = 1,17 = 34 %.)	Acidum chlorhydric. aqua solutum. (Spec. Gew. = 1,17 = 34 %.)	Acidum hydrochloratum purum. (Spec. Gew. = 1,120 = $24\frac{1}{2}$ %.)

auch eine chemische Benennungsweise nicht richtig. Die Ausdrücke *Aqua Regis* oder *regalis* (Königswasser, weil eine solche Mischung Gold, den König der Metalle, löst) oder *Mixtura ex Acido muriatico et nitrico* sind, wenn überhaupt nöthig, sicherlich allen solchen chemisch klingenden Bezeichnungsweisen vorzuziehen.

3) Die Ausdrücke *hydrochloratum, hydrosulfuratum, hydrocyanatum* etc. sind neuerer Bildung, nichtsdestoweniger aber doch unrichtig gebildet, da in den betreffenden Körpern nicht Wasserstoff das säuernde Element ist, sondern Chlor, Schwefel, Cyan etc. Richtiger sind daher jedenfalls die von der französischen Pharmacopöe recipirten Bezeichnungen *Acidum chlorhydricum, sulfhydricum, cyanhydricum* etc.

α) Als Normaltemperatur bei Bestimmung der spec. Gew. der flüssigen Präparate ist, wo eine andere Temperatur nicht eigends angegeben, 17,5° C. festgestellt, daher die bei gleichem Gehalt zuweilen vorkommende Abweichung von den spec. Gew. der Ph. Germ., worin als Normaltemperatur 15° C. angenommen ist.

β) Uebereinstimmend mit *Acetum purum* Pharm. bor. ed. VI.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helvetica. (1865.)
Acidum hydrochloratum dilutum. (Spec. Gew. = 1,06 = 12½ %.)	vacat.	Acidum hydrochloricum dilutum. (Spec. Gew. = 1,06 = 12½ %.)
Acidum hydrocyanatum. (= 2 %.)	vacat.	Acidum hydrocyanicum. (= 2 %.)
Acidum nitricum crudum. (Spec. Gew. = 1,334—1,340.)	Acidum nitricum crudum. (Spec. Gew. = 1,334—1,340.)	Acidum nitricum crudum. (Spec. Gew. = 1,334—1,340.)
Acidum nitricum fumans. (Spec. Gew. = 1,520—1,525.)	idem.	vacat.
Acidum nitricum purum. (Spec. Gew. = 1,18 = 25 %.)	idem.	Acidum nitricum. (Spec. Gew. = 1,20 = 28 %.)
Acidum nitricum dilutum. (Spec. Gew. = 1,086 = 12½ %.)	vacat.	Acidum nitricum dilutum. (Spec. Gew. = 1,09 = 13 %.)
Acidum phosphoricum. (Spec. Gew. = 1,122 = 15 %.)	Acidum phosphoricum. (Spec. Gew. = 1,13 = 16 %.)	Acidum phosphporicum. (Spec. Gew. = 1,13 = 16 %.)
Acidum succinicum.	idem.	idem.
Acidum sulfuricum crudum. (Spec. Gew. = 1,830—1,833 = 75—76 %.)	idem.	idem.
Acidum sulfuricum (purum) dilutum. (Spec. Gewicht 1,113—1,117 = 13 %.)	idem.	idem.
Acidum sulfuricum fumans. (Spec. Gew. = 1,860—1,900.)	vacat.	vacat.

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
Acidum hydrochloricum dilutum. (Spec. Gew. = 1,05 = 10¼ %.)	vacat.	Acidum hydrochloratum purum dilutum. (Spec. Gew. = 1,038 = 8 %.)
Acidum hydrocyanicum. (= 2 %.)	Acidum cyanhydricum aqua solutum. (= 10 %.)	Acidum hydrocyanat. medicinale. (Geh. = 2 %.)
vacat.	Acidum nitricum crudum. (Spec. Gew. = 1,33—1,38.)	Acidum nitricum crudum. (Spec. Gew. = 1,334—1,340.)
vacat.	vacat.	vacat.
Acidum nitricum. (Spec. Gew. = 1,5 = 80 %.)	Acidum nitricum officinale. (Spec. Gew. = 1,422 = 61 %.)	Acidum nitricum purum. (Spec. Gew. = 1,20 = 28 %.)
Acidum nitricum dilutum. (Spec. Gew. = 1,101 = 14½ %.)	vacat.	Acidum nitricum purum dilutum. (Spec. Gew. = 1,094 = 14 %.)
Acidum phosphoricum dilutum. (Spec. Gew. 1,08 = 10 %.)	Acidum phosphoricum officinale. (Spec. Gew. = 1,45 = 45 %.)	Acidum phosphoricum. (Spec. Gew. = 1,130 = 16 %.)
vacat.	Acidum succinicum pyrogenaeum.	Acidum succinicum.
vacat.	Acidum sulfuricum (crudum). (Spec. Gew. = 1,84 = 80 %.)	Acidum sulfuricum crudum. (Spec. Gew. = 1,830—1,840.)
Acidum sulfuricum dilutum. (Spec. Gew. = 1,087 = 10 %.)	Acidum sulfuricum dilutum. (Spec. Gew. = 1,066 = 8 %.)	Acidum sulfuricum purum dilutum. (Spec. Gew. = 1,113 = 13,46 %.)
vacat.	vacat.	vacat.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechend[i]	
	der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helveti[c] (1865.)
Acidum sulfuricum purum. (Spec. Gew. = 1,840 = 80 %.)	Acidum sulfuricum. (Spec. Gew. = 1,840 = 80 %.)	Acidum sulfuricum. (Sp Gewicht = 1,845 81 ¼ %.)
Acidum tannicum.	idem.	Tanninum.
Acidum tartaricum.	idem.	idem.
Acidum valerianic. [4]. (Sp. Gew. = 0,937 = HOVa.)	vacat.	vacat.
Aconitinum.	vacat.	vacat.
Aerugo.	vacat.	vacat.
Aether. (Spec. Gewicht = 0,725.)	Aether. (Spec. Gewicht = 0,728.)	Aether. (Spec. Gewicht 0,730—0,740).
Aether aceticus. (Spec. Gew. = 0,900—0,904.)	idem.	Aether aceticus. (Sp Gew. = 0,89.)
Alumen s. Alumina-Kali sulfuricum.	Alumen.	Alumen crudum.
Alumina hydrata.	vacat	vacat.
Ammonium carbonicum.	Ammoniacum carbonic. [5].	Ammonium carbonicum.

4) Die Pharmacopöen, welche die Baldriansäure aufgenommen haben, so [...] Ph. Germ., hannov., holsat., ebenso die französische und russische, lassen diesel[...] aus der Wurzel bereiten. Zu diesem Zwecke wird die zerkleinerte getrockn[...] Wurzel mit Wasser, ohne oder mit einem geringen Zusatze von Schwefelsäu[...] destillirt und die Destillation unter zuweiligem Nachgiessen von Wasser so lan[...] fortgesetzt, als das Uebergehende noch merklich sauer reagirt. Letzteres wi[...] ohne das aufschwimmende Oel zu trennen, mit zerriebenem krystallisirten kohle[...] sauren Natron unter starkem Umrühren oder Schütteln bis zur alkalischen Rea[...]tion versetzt, die Mischung sich dann klären gelassen und die wässerige Flüssigk[...] mittelst eines bis auf den Boden des Gefässes tauchenden zweischenkligen Hebe[...]rohrs von dem aufschwimmenden neutralen Oele (ein Gemeng aus einem Camph[...] = $C^{10}H^{8}$ und Valerol = $C^{12}H^{10}O^{2}$) abgelassen, darauf bis zur Salzhaut conce[...]trirt und damit weiter, wie S. 302 angegeben, verfahren. Die Ausbeute an Säu[...] schwankt je nach dem Standorte, der Ausbildung und dem Alter der Wurzel zw[...] ½ und 1 ¼ Proc. von der trockenen Wurzel. Eine erhebliche Verschiedenh[...]

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
Acidum sulfuricum. (Spec. Gewicht = 1,846 = $81^1/_2$ %.)	Acidum sulfuricum purum. (Spec. Gew. = 1,840.)	Acidum sulfuricum purum. (Spec. Gew. = 1,840.)
Acidum tannicum.	idem.	Acidum tannicum.
idem.	Acidum tartricum.	Acidum tartaricum.
vacat.	Acidum valericum. (Spec. Gew. = 0,932 = $HO\overline{V}a$.)	Acidum valerianicum. (Sp. Gew. 0,967 od. $3HO,\overline{V}a$.)
Aconitia.	Aconitina.	Aconitinum.
vacat.	Subacetas cupricus.	Cuprum aceticum basicum.
Aether. (Spec. Gewicht = 0,735.)	Aether sulfuricus. (Spec. Gew. = 0,725.)	Aether. (Spec. Gewicht = 0,725—0,728 b. + 17°C.)
vacat.	Aether aceticus. (Spec. Gew. = 0,92.)	Aether aceticus. (Spec. Gew. 0,900.)
Alumen crudum.	Sulfas aluminico-potassicus.	Alumen s. Sulfas alumico-kalicus.
vacat.	vacat.	vacat.
Ammoniae Carbonas.	Carbonas Ammoniae.	Ammonium carbonicum s. Sesquicarbonas ammonic.

dieser Säure von der aus Amylalkohol erzeugten findet nicht statt, vorausgesetzt, dass letzterer möglichst frei sowohl von niederen als auch von höheren Alkoholen gewesen (vgl. S. 238), auch verhalten sich beide dem polarisirten Lichtstrahle gegenüber indifferent. — Wird Angelicawurzel ganz in derselben Weise, wie so eben von der Baldrianwurzel angegeben, behandelt, so erhält man in letzter Instanz ebenfalls ein saures öliges Destillat, woraus bei starker Abkühlung Angelicasäure (vgl. S. 272) auskrystallisirt. Der flüssig gebliebene Antheil ist Baldriansäure mit einem geringen Rückhalt von Angelicasäure.

5) Die Namen *Ammoniacum* und *Ammonia* werden gewöhnlich als abgekürzte Benennungen für *Ammonium oxydatum* gebraucht, gleichwie *Kali*, *Natrum*, *Magnesia* etc. abgekürzte Benennungen sind für *Kalium oxydatum*, *Natrium oxydatum*, *Magnesium oxydatum* etc. Die deutschen Namen Aetzammoniak, Aetzkali, Aetznatrum etc. wären dann als zulässige bequeme Abkürzungen anstatt Ammoniumoxydhydrat, Kaliumoxydhydrat, Natriumoxydrat etc. aufzufassen, und folgerecht wären dem entsprechend die Namen *Ammoniacum carbonicum*, *sulfuricum*, *aceticum*

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helvetic (1865.)
Ammonium carbonicum pyroleosum.	Ammoniacum carbonicum pyroleosum.	Ammonium carbonicum pyroleosum.
Ammonium chloratum.	Ammoniacum hydrochloratum.	Ammonium chloratum.
Aqua Calcariae.	Calcaria soluta.	Aqua calcariae.
Aqua Chlori.	Chlorum solutum.	Aqua Chlori.
Argentum nitricum cryst. (vgl. S. 860.)	vacat.	Argentum nitricum.
Argentum nitricum fusum.	idem.	idem.
Atropinum [6]).	vacat.	vacat.
Atropinum sulfuricum.	Atropium sulfuricum.	vacat.

oder *Ammoniae Carbonas, Sulfas, Acetas* etc. gebildet, durchaus incorrect dageg die Namen *Ammoniacum hydrochloratum, hydroiodicum* u. s. w., gleichwie die Nam *Kali hydrochloratum, hydroiodicum* etc. es sein würden. Versteht man aber unt *Ammoniacum* und *Ammonia* die stoffliche Grundlage des Ammoniakgases (NH^3), passen obige Namen nicht mehr für die aus der Wechselwirkung dieses Körpe und wasserhaltiger Säuren hervorgegangenen Producte, denn in diesen letzten i nicht dieses Ammoniak, sondern das aus diesem unter Aneignung von Wasserel menten hervorgegangene Ammoniumoxyd enthalten. *Ammoniacum* (und ebenso *A monia*) bedeutet, je nach der einen oder der andern Anschauungsweise, zwei ga verschiedene Dinge, einmal den Körper NH^4O und andermal den Körper NH^3. *Amm niacum carbonicum* kann bedeuten kohlensaures Ammoniumoxyd (NH^4O, CO^2) und d aus der Wechselwirkung zwischen trockenem Ammoniakgas und trockenem Kohle säuregas hervorgehende Verbindung (vgl. S. 340). Solche Mehrdeutigkeit ist aber i einer Pharmacopöe nicht zulässig, und es ist daher die Nomenclatur der Ph. Germ in dieser Beziehung correcter als die der Ph. bor., wobei allerdings andrerseit nicht zu leugnen, dass von ersterer der Ausdruck *Ammonium* in drei verschiedene Bedeutungen gebraucht wird. In *Ammonium chloratum* bedeutet es das reine Am monium (NH^4 od. Am), in *Ammonium carbonicum* das Ammoniumoxyd (NH^4O od. AmO und in *Liquor Ammonii caustici* das Ammoniumoxydhydrat (NH^4O, HO oder AmO, HO Um beim Entwurfe einer legalen Nomenclatur solchem Dilemma zu entgehen, dürft es in dem betreffenden Falle am zweckmässigsten sein, für die metallische Grund lage den Namen Ammonium (entsprechend dem Namen Natrium), für die oxydirt

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
vacat.	Carbonas Ammoniae oleosus.	Ammonium carbonicum pyro-oleosum.
Ammoniae Hydrochloras.	Chlorhydras Ammonicus.	Ammonium chloratum depuratum.
vacat.	Oxydum calcicum Aqua solutum.	Calcaria caustica soluta.
Chlori Liquor.	Chlorum Aqua solutum.	Chlorum solutum.
Argenti nitras.	Nitras argenticus in crystallos concretus.	Argentum nitricum cryst.
vacat.	Nitras argenticus fusus.	Argentum nitricum fusum.
Atropia.	Atropina.	Atropinum.
vacat.	Sulfas Atropinae.	Atropinum sulfuricum.

Grundlage den Namen Ammonum (entsprechend dem Namen Natrum) und im Deutschen nach dem Vorgange von Fresenius den Namen Ammon (entsprechend dem Namen Natron) ausschliesslich zu gebrauchen und den Namen *Ammoniacum* für das Schleimharz Ammoniak zu reserviren. Den von der britischen und französischen Pharmacopöe recipirten Namen *Potassa* (anstatt Kali) und Soda (anstatt Natrum) würde der in denselben Pharmacopöen übliche Namen *Ammonia* entsprechen.

6) Eine ähnliche Mannigfaltigkeit wie bei der Nomenclatur des Ammoniaks zeigt die Nomenclatur der Alkaloide (substituirte Ammoniake). Wir haben z. B. im Obigen für Atropin die verschiedenen Benennungen *Atropinum*, *Atropium*, *Atropia*, *Atropina* und in gleicher Art bei den übrigen von den einzelnen hier benutzten Pharmacopöen aufgenommenen Alkaloiden. Die von der Ph. bor. gebrauchte Endsilbe *ium* entpricht der Bezeichnung *Ammonium*, welche letztere von dieser Pharmacopöe doch nicht adoptirt ist, wohl aber von der Ph. Germ., welche dem entgegen bei der Benennung der Alkaloide in consequenter Weise der Endsilbe *inum* sich bedient. Die Endsilbe *ia* in der britischen Pharmacopöe entspricht der von derselben Pharmacopöe angenommenen Benennung *Ammonia*, und ist daher für diese Pharmacopöe consequent. Für deutsche Pharmacopöen würde ich dem Usus der Ph. bor. den Vorzug geben und vorschlagen, die Endsilbe *inum* oder *ina* auf solche organische Erzeugnisse zu beschränken, welche der Alkalität ermangeln, folglich keine Alkaloide in der wahren Bedeutung des Wortes sind, wie z. B. Digitalin, Salicin, Amygdalin, Coffein.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechen	
	der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helveti (1865.)
Auro-Natrium chloratum. (Goldgehalt = 32 %.)	Auro-Natrium chloratum. (Goldgehalt = 31 %.)	Auro-Natrium chlorat (Goldgehalt = 31 %
Baryta carbonica.	vacat.	vacat.
Baryum chloratum.	vacat.	Baryum chloratum.
Benzin. (Spec. Gewicht = 0,68—070.)	vacat.	vacat.
Bismuthum.	vacat.	vacat.
Bismuthum subnitricum[7].	Bismuthum hydrico-nitricum.	Bismuthum nitricum.
Bismuthum valerianicum.	vacat.	vacat.
Borax.	Natrum biboricum.	Borax.
Cadmium.	vacat.	vacat.
Cadmium sulfuricum.	vacat.	vacat.
Calcaria.	Calcaria usta.	vacat.
Calcaria carbonica nativa.	vacat.	vacat.
Calcaria carbonica praecipitata.	vacat.	vacat.
Calcaria hypochlorosa[8].	idem.	vacat.
Calcaria phosphorica.	vacat.	Calcaria phosphorica.

7) Der Name *Bismuthum* bedeutet hier *Bismuthum oxydatum,* und dieses le tere Beiwort ist wie in vielen andern Fällen, z. B. bei *Argentum*, *Cuprum, Plu bum*, *Zincum,* der Abkürzung des Namens wegen hinweggelassen, da allerdings den angeführten Fällen ein Irrthum daraus nicht hervorgehen kann. Letzteres aber keineswegs überall der Fall, so bei *Ferrum* und *Hydrargyrum,* und die Nan *Ferrum sulfuricum, aceticum, lacticum, phosphoricum* können zweierlei bedeuten, nä lich die Verbindungen der betreffenden Säuren sowohl mit Eisenoxydul als a mit Eisenoxyd. Solche Mehrdeutigkeit ist aber mit den Principien einer rationel pharmacologischen Nomenclatur nicht verträglich, und da, wie gesagt, das die O dationsstufe des betreffenden Metalls ausdrückende Beiwort nicht wohl überall a gelassen werden kann, so muss auch dasselbe schon aus Consequenz überall d

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
vacat.	Chloruretum aurico-natric. (Goldg. = 49 ½ %.)	Auro-Natrium chloratum. (Goldgehalt = 31 %.)
vacat.	vacat.	vacat.
vacat.	Chloruretum baryticum.	Baryum chloratum.
vacat.	vacat.	Benzin. (Spec. Gewicht = 0,70—0,85.)
vacat.	Bismuthum.	Bismuthum.
Bismuthum album.	Subnitras bismuthicus.	Bismuthum nitricum basicum.
vacat.	vacat.	Bismuthum valerianicum.
Borax.	Boras sodicus.	Natrum biboricum.
vacat.	vacat.	vacat.
vacat.	Sulfas cadmicus.	Cadmium sulfuricum.
Calx.	Calx viva.	Calcaria caustica.
Creta praeparata.	Carbonas calcicus nativus.	Calcaria carbonica cruda.
Calcis Carbonas praecipit.	Carbonas calcicus.	Calcaria carbonica praecipitata.
Calx chlorata.	Hypochloris calcicus impurus.	Calcaria hypochlorosa.
Calcis Phosphas praecipit.	Phosphas calcicus.	Calcaria phosphorica. ($HO\,2CaO, PO^5 + Aq.$)

Namen eingefügt werden, wobei es natürlicherweise dem Arzte unbenommen bleibt, in unzweideutigen Fällen des abgekürzten Namens sich zu bedienen. Die Benennung *Bismuthum subnitricum* mit der Einschaltung *oxydatum* dürfte vor allen übrigen den Vorzug verdienen und giebt keiner Zweideutigkeit Raum, welches letztere mit den Benennungen der Ph. helv. und brit. nicht der Fall ist.

8) Der rein chemische Name *Calcaria hypochlorosa* passt für das Product, welches hier damit bezeichnet werden soll, eben so wenig, wie der Name *Kali carbonicum* für die Potasche des Handels. Das Beiwort *cruda* darf jedenfalls nicht fehlen; es ist auch correcter als das Beiwort *impurus* der französischen Pharmacopöe. In praktischer Beziehung dürfte aber die Benennung *Calx* oder *Calcaria chlorata* den Anforderungen einer pharmacologischen Nomenclatur noch besser entsprechen.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende der Pharmacopoea borussica. (1862.)	Entsprechende der Pharmacopoea helvetica. (1865.)
Calcium chloratum.	vacat.	vacat.
Calcium sulfuratum.	vacat.	vacat.
Carboneum sulfuratum [9]).	vacat.	vacat.
Cerussa.	Plumbum hydrico-carbonicum.	vacat.
Chininum.	vacat.	Chininum purum.
Chininum hydrochloratum.	vacat.	vacat.
Chininum sulfuricum.	Chinium sulfuricum.	Chininum sulfuricum.
Chininum valerianicum.	vacat.	vacat.
Chloroformium.	idem.	idem.
Cinchoninum.	vacat.	vacat.
Cinchoninum sulfuricum.	Cinchonium sulfuricum.	vacat.
Cinnabaris.	vacat.	vacat.
Coffeinum.	idem.	vacat.
Coniinum.	vacat.	vacat.

γ) Als *Calcium chloratum solutum* ist eine wässerige Lösung von Chlorcalcium von 1,20 spec. Gew. (= 20 $^0/_0$ wasserleeres Chlorcalcium) aufgenommen.

9) Von den hier angeführten Pharmocopöen hat die Ph. Germ. allein den Schwefelkohlenstoff aufgenommen. In der Angabe des Siedepunktes ist aber a. a. O. der erhebliche Druckfehler 142° anstatt 48° stehen geblieben.

δ) Die mit den Namen *Anthrakokali v. Lithanthrakokali simplex* und *sulfuratum* bezeichneten Präparate, welche in Deutschland bereits wieder obsolet geworden, sind unter gleichen Namen in der russischen Pharmacopöe aufgenommen. Beide Mittel wurden vor längerer Zeit von Dr. Polya in Pesth äusserlich gegen Flechtenübel empfohlen. Das erstere Mittel soll bereitet werden durch Eintragen von 5 Gewth. höchstfein gepulverter schwärzester Steinkohle in 7 Gewth. schmelzendes Aetzkali, und weiteres Reiben der vom Feuer entfernten Masse, bis alles in ein gleichmässiges trockenes Pulver verwandelt ist. Bei der Bereitung des zweiten Mittels wird ausserdem noch 1 Th. gereinigter Schwefel zugesetzt und im Uebrigen in gleicher Weise verfahren.

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
vacat.	Chloruretum calcicum.	Calcium chloratum (Ca Cl 6HO) γ).
vacat.	Sulfuretum calcicum.	Calcium sulfuratum.
vacat.	vacat.	vacat δ).
Plumbi Carbonas.	Carbonas plumbicus.	Plumbum carbonicum basicum.
vacat.	Quinina.	Chininum.
vacat.	vacat.	Chininum hydrochloratum.
Quininae Sulfas.	Sulfas quinicus.	Chininum sulfuricum.
vacat.	Valeras quinicus.	Chininum valerianicum ε).
Chloroformum.	Chloroformum.	Chloroformium.
vacat.	Cinchonina.	vacat.
vacat.	Sulfas cinchonicus.	vacat.
vacat.	Sulfuretum hydrargyricum.	Hydrargyrum sulfuratum rubrum.
vacat.	vacat.	Coffeinum.
vacat.	Cicutina.	Coniinum.

ε) Es sind in der russischen Pharmacopöe ferner aufgenommen: 1) *Chinium arsenicum*, durch Wechselzersetzung von arsensaurem Natron und schwefelsaurem Chinin bereitet (5 Gewth. schwefelsaures Chinin und 2 Gewth. verwittertes arsensaures Natron, vgl. S. 651, werden in 96 Th. heissen Wassers gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Das arsensaure Chinin = $HO\,2\overset{+}{Ch}, AsO^5 + 6Aq.$ krystallisirt aus). 2) *Chinium citricum* (1 Gewth. verwitterte Citronsäure wird in 300 Gewth. heissen Wassers gelöst und in diese Lösung werden dann 4 Gewth. reines Chinin eingetragen. Wittstein. Während des Erkaltens krystallisirt das citronsaure Chinin $= 2\,(\overset{+}{Ch}HO), \overline{Ci} + 11\,Aq.$ aus). Es bedarf über 800 Th. kalten Wassers zur Lösung, von siedendem aber nur 30 Th. In Weingeist ist es viel reichlicher löslich. 3) *Chinium ferro-citricum* (1 Gewth. citronsaures Chinin und 4 Gewth. citronsaures Eisenoxyd werden in 48 Th. heissen Wassers gelöst und die Lösung dann bei gelinder Wärme verdunsten gelassen. Die Ausbeute beträgt sehr nahe 5 Theile. Wittstein). Letzteres Präparat ist auch in dem Nachtrage zur holsteinischen Pharmacopöe aufgenommen.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende der Pharmacopoea borussica. (1862.)	Entsprechende der Pharmacopoea helvetica (1865.)
Cuprum aceticum.	idem.	vacat.
Cuprum aluminatum.	idem.	idem.
Cuprum carbonicum.	vacat.	vacat.
Cuprum oxydatum.	vacat.	Cuprum oxydatum.
Cuprum sulfuricum ammoniatum [10]).	Ammoniacum cuprico-sulfuricum.	Cuprum sulfuricum ammoniatum.
Cuprum sulfuricum crud.	vacat.	vacat.
Cuprum sulfuricum purum.	Cuprum sulfuricum.	Cuprum sulfuricum.
Digitalinum. (vgl. S. 847.)	vacat.	vacat.
Ferro-Kalium cyanatum [11]).	idem.	vacat.
Ferrum chloratum.	vacat.	Ferrum chloratum.
Ferrum cyanatum.	vacat.	vacat.
Ferrum et Ammonium chloratum [12]).	Ammoniacum hydrochloratum ferratum.	Ammonium chloratum ferratum.
Ferrum iodatum.	vacat.	Ferrum iodatum.
Ferrum lacticum.	Ferrum oxydulatum lacticum.	Ferrum lacticum.

10) Die mit dem Worte *Cuprum* beginnenden Benennungen sind vom Standpunkte einer Pharmacopöe jedenfalls die richtigeren, da in dem Mittel doch wesentlich das Kupfer der Träger der Wirksamkeit ist. Ueber die weitere Wortfolge, was aber wenig in Betracht kommt, lassen sich allerdings verschiedene Ansichten aufstellen.

11) Diese Bezeichnung *Ferro-kalium cyanatum* steht nicht in Uebereinstimmung mit der von derselben Pharmacopöe gebrauchten Bezeichnung *Zincum ferro-cyanatum*, und es kann hier zu Gunsten dieser Abweichung nicht Aehnliches wie in Anm. 10 angeführt werden, da in der That der Eisengehalt des Präparats wie chemisch, so auch pharmacodynamisch ein ganz anderes Verhalten als in den gewöhnlichen Eisenmitteln zeigt. Es muss somit consequenter Weise heissen *Kalium ferro-cyanatum.*

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
vacat.	Acetas cupricus.	Cuprum aceticum crystallisatum.
vacat.	Lapis divinus.	Cuprum aluminatum.
vacat.	vacat.	Cuprum carbonicum.
vacat.	vacat.	Cuprum oxydatum ζ).
vacat.	Sulfas cuprico-ammonicus.	Cuprum sulfurico-ammoniatum.
vacat.	vacat.	Cuprum sulfuricum crud.
Cupri Sulfas.	Sulfas cupricus.	Cuprum sulfuricum purum.
Digitalinum.	Digitalina.	Digitalinum.
vacat.	Cyanuretum ferroso-potassicum.	Ferro-Kalium cyanatum.
vacat.	vacat.	Ferrum chloratum.
vacat.	Cyanuretum ferroso-ferric.	vacat.
vacat.	vacat.	Ferrum sesquichloratum c. Ammonio chlorato.
Ferri Iodidum.	Ioduretum ferrosum.	Ferrum iodatum saccharatum η).
vacat.	Lactas ferrosus.	Ferrum lacticum oxydulatum.

12) Correcter dürfte die Benennung *Ferro-Ammonium chloratum* sein. Die Voransetzung von *Ammoniacum* oder *Ammonium* ist in pharmacodynamischer Beziehung unzulässig.

ζ) Unter den Namen *Cuprum chloratum ammoniacale solutum conc.*, ferner *Aqua antimiasmatica Koechlini simplex* und *composita* sind die S. 576 ihrer Zusammensetzung nach beschriebenen Kupferpräparate aufgenommen.

η) Das reine Eiseniodür ist in der russischen Pharmacopöe nicht aufgenommen, sondern nur *Ferrum iodatum saccharatum* (vgl. S. 552), und zwar genau nach den Verhältnissen der Ph. bor. ed. VI. und ebenso der Ph. Germ.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende der Pharmacopoea borussica. (1862.)	Entsprechende der Pharmacopoea helvetica. (1865.)
Ferrum oxydatum[13].	Ferrum hydricum.	Ferrum oxydatum.
Ferrum oxydulato-oxydatum.	vacat.	Ferrum oxydulo-oxydatum
Ferrum phosphoricum.	vacat.	Ferrum phosphoricum.
Ferrum sesquichloratum.	vacat.	Ferrum sesquichloratum.
Ferrum sulfuratum.	vacat.	vacat.
Ferrum sulfuricum crudum[14].	idem.	idem.
Ferrum sulfuricum purum.	idem.	idem.
Glycerinum. (vgl. S. 864.)	idem.	idem.
Graphites depuratus.	vacat.	vacat.
Hydrargyrum.	Hydrargyrum depuratum.	Hydrargyrum depuratum.
Hydrargyrum bichloratum corrosivum[15].	idem.	idem.

13) Das betreffende Präparat ist nicht Eisenoxyd, sondern Eisenoxydhydrat. Es sollte daher das Beiwort *hydratum* oder *hydricum* nicht fehlen, war ja doch das reine Eisenoxyd früher ebenfalls officinell unter den Namen *Ferrum oxydatum rubrum, Crocus Martis adstringens,* während das Eisenoxydhydrat die Namen *Ferrum oxydatum fuscum, Crocus Martis aperitivus* führte.

14) Der rohe Eisenvitriol gehört sicherlich in keine Pharmacopöe, sagt doch die Ph. Germ. selbst: *ad usum medicum non adhibendae (sc. crystalli).*

15) Zutreffender würde die Bezeichnung *Hydrargyrum perchloratum corrosivum* sein, d. h. Quecksilber mit der grössten Menge Chlor verbunden, denn es steht solcher Ausdruck in keiner Beziehung zu irgend einer Ansicht, die Molecularconstitution des Präparats betreffend. Aehnlich auch bei der entsprechenden Iodverbindung mit Beibehaltung des Beiwortes *rubrum.* Für das Quecksilberchlorür erfüllt in pharmacologischer Beziehung der von der britischen Pharmacopöe adoptirte Namen *Calomel* alle Anforderungen; er ist kurz, unzweideutig, der Bedeutung nach allgemein bekannt und frei von jeder vergänglichen theoretischen Ansicht, was mit dem Namen *Hydrargyrum chloratum* nicht in dem Maasse der Fall ist, daher

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
Ferri Peroxydum hydrat.	Hydras ferricus.	Ferrum oxydatum hydrat.
Ferri Oxydum magneticum.	Oxydum ferroso-ferricum.	vacat.
Ferri Phosphas.	Phosphas ferroso-ferricus.	vacat.
Ferri Perchloridum.	Chloruretum ferricum.	Ferrum sesquichloratum crystall. ($Fe^2Cl^3 12HO$)
vacat.	Sulfuretum ferrosum.	Ferrum sulfuratum.
vacat.	Sulfas ferrosus.	Ferrum sulfuricum oxydulatum crudum.
Ferri Sulfas.	Sulfas ferrosus in crystallos concretus.	Ferrum sulfuricum oxydulatum purum [9]).
idem.	idem.	Glycerinum.
vacat.	vacat.	vacat.
Hydrargyrum.	Hydrargyrum repurgatum.	Hydrargyrum depuratum.
Hydrargyrum corrosivum sublimatum.	Chloruretum hydrargyricum.	Hydrargyrum chloratum corrosivum.

die Nothwendigkeit des Beisatzes *mite*. Bei *Hydrargyrum iodatum* fehlt in der Ph. Germ. und bor. das nicht minder nothwendige Beiwort *viride*, was nicht gerechtfertigt ist. (vgl. S. 865.)

9) Es sind von Eisenmitteln in der russischen Pharmacopöe ausserdem noch aufgenommen: 1) *Ferrum oxydatum citricum* = $Fe^2O^3\overline{Ci}$ + 3HO (wird durch Auflösen von frischgefälltem Eisenoxydhydrat in einer wässerigen Lösung von Citronsäure und Eintrocknen des Filtrats bei gelinder Wärme bereitet. Auf 2 Gewth. krystallisirte Citronsäure wird das durch Fällung von $7\frac{1}{2}$ Gewth. schwefelsaurer Eisenoxydlösung (vgl. S. 539) gewonnene Eisenoxydhydrat erforderlich sein). Es stellt zerrieben ein rothbraunes Pulver dar, ist in Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist. 2) *Ferrum citricum c. Ammonio citrico v. Citras ammonico-ferricus, Ferro-Ammonium citricum* (vgl. S. 544). 3) *Ferrum pyrophosphoricum c. Ammonio citrico v. Pyrophosphas ferricus c. Citrate ammonico* (wird bereitet durch Auflösen von frisch gefälltem pyrophosphorsauren Eisenoxyd [vgl. S. 541] in einer etwas überschüssiges Ammoniak enthaltenden wässerigen Lösung von Citronsäure bis zur Sättigung und Verdunsten auf flachen Tellern bei gelinder Wärme. Der Eisengehalt beträgt gegen 18 %.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechend	
	der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helveti (1865.)
Hydrargyrum biiodatum rubrum.	idem.	idem.
Hydrargyrum chloratum mite.	idem.	idem.
Hydrargyrum iodatum.	idem.	Hydrargyrum iodatum vum.
Hydrargyrum nitricum oxydulatum.	Hydrargyrum oxydulatum nitricum crystallisatum.	Hydrargyrum nitricum o dulatum.
Hydrargyrum oxydatum[16].	Hydrargyrum oxydatum rubrum.	Hydrargyrum oxydatun
Hydrargyrum praecipitatum album[17].	Hydrargyrum amidato-bichloratum.	Hydrargyrum praecipi tum album.
Hydrargyrum praecipitatum nigrum.	vacat.	Hydrargyrum oxydulat nigrum.
Hydrargyrum sulfuratum nigrum.	idem.	idem.
Iodum.	idem.	idem.
Kali aceticum.	idem.	idem.
Kali bicarbonicum.	Kali bicarbonicum purum.	Kali bicarbonicum.
Kali bichromicum.	vacat.	vacat.
Kali carbonicum crudum.	idem.	Cineres clavellati.
Kali carbonicum depuratum.	idem.	idem.

16) Die Ph. Germ. hat zwei Arten von Quecksilberoxyd aufgenommen, nä lich das auf trockenem Wege und das auf nassem Wege gewonnene, welche ab wie auch im Texte ausdrücklich bemerkt ist, einander nicht willkürlich substitu werden dürfen. Sehr zweckmässig hätte für das erstere das Beiwort *rubrum* (w auch in Ph. bor. geschehen) beibehalten werden sollen, um jede Zweideutigkeit heben, da das letztere gelb ist und es doch auch ein schwarzes oxydirtes Quec silber giebt. (vgl. S. 865.)

17) Dieser Name ist für eine legale Nomenclatur nicht passend, denn au

	der **Pharmacopée française.** (1866.)	der **russischen Pharmacopöe.** (1866.)
..argyri Iodidum rubr.	Ioduretum hydrargyricum.	Hydrargyrum iodatum rubrum.
Calomelas.	Chloruretum hydrargyrosum.	Hydrargyrum chlorat. mite.
Hydrargyri Iodidum viride.	Ioduretum hydrargyrosum.	Hydrargyrum iodatum viride.
vacat.	Nitras hydrargyrosus.	Hydrargyrum nitricum oxydulatum crystallis.
Hydrargyri Oxydum rubr.	Oxydum hydrargyricum.	Hydrargyrum oxydatum rubrum ¹).
Hydrargyrum ammoniatum.	vacat.	Hydrargyrum amidato-chloratum.
vacat.	vacat.	Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni.
vacat.	Aethiops mineralis.	Hydrargyrum sulfuratum nigrum.
idem.	idem.	Iodum.
Potassae Acetas.	Acetas potassicus.	Kali aceticum.
Potassae Bicarbonas.	Bicarbonas potassicus.	Kali bicarbonicum.
vacat.	Bichromas potassicus.	Kali bichromicum.
vacat.	vacat.	Kali carbonicum crudum.
Potassae Carbonas.	Carbonas potassicus.	Kali carbonicum depuratum.

...as auf nassem Wege gewonnene Quecksilberchlorür wird also benannt. Um jedem Missverständnisse zu entgehen, muss entweder noch ein Beiwort zugefügt werden, *corrosivum* oder *ammoniatum*, oder man muss die Benennung der Ph. bor. adoptiren, gegen welche vom pharmacologischen Standpunkte nichts eingewendet werden kann. (vgl. S. 846.)

¹) Auch das auf nassem Wege durch Fällung gewonnene Quecksilberoxyd ist unter dem Namen *Hydrargyrum oxydatum rubrum via humida paratum* aufgenommen.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechend[e] der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helveti[ca] (1865.)
Kali carbonicum purum.	idem.	vacat.
Kali causticum fusum.	Kali hydricum fusum.	Kali causticum fusum.
Kali causticum siccum.	Kali hydricum siccum.	Kali causticum.
Kali chloricum.	idem.	idem.
Kali nitricum.	idem.	idem.
Kali sulfuricum.	idem.	idem.
Kali tartaricum.	idem.	idem.
Kalium iodatum.	idem.	idem.
Kalium sulfuratum[18]).	idem.	idem.
Kreosotum.	idem.	idem.
Liquor Ammonii acetici. (Spec. Gew. = 1,028—1,032.)	Ammonium aceticum solut. (Spec. Gew. = 1,028—1,032 = 13—15 %.)	Liquor Ammonii aceti (Spec. Gew. = 1,035 16½ %.)
Liquor Ammonii carbonici. (Spec. Gew. = 1,070—1,074 = 16⅔ %.)	vacat.	vacat.
Liquor Ammonii carbonici pyroleosi. (Sp. Gew. = 1,065—1,070 = 16 %.)	vacat.	Liquor Ammonii carbon pyroleosi. (Sp. Gew. 1,050—1,055 = 12 %
Liquor Ammonii caustici. (Spec. Gew. = 0,960 = 10 %.)	Ammoniacum causticum solutum. (Spec. Gew. = 0,960 = 10 %.)	Liquor Ammonii causti (Spec. Gewicht = 0,9 = 10 %.)
Liquor Ammonii succinic. (Spec. Gew. = 1,050—1,054.)	Ammoniacum succinicum solutum. (Spec. Gew. = 1,050—1,054.)	Liquor Ammonii succini (Spec. Gewicht 1,050—1,055.)

18) Die beiden Arten von Schwefelkalium, oder richtiger von sogenannt[e] Kalischwefelleber, werden wohl am zweckmässigsten durch die Beiwörter *puru[m]* (d. h. mit Anwendung reiner Materialien bereitet) und *crudum* (d. h. mit Anwe[n]dung roher Materialien bereitet) unterschieden.

x) Es sind ebenfalls zwei Arten von Schwefelkalium aufgenommen, nämlic[h]

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopoea. (1866.)
Potassae Carbonas.	Carbonas potassicus.	Kali carbonicum purum.
Potassa caustica.	Hydras potassicus.	Kali causticum fusum.
vacat.	Hydras potassicus.	Kali causticum siccum.
Potassae Chloras.	Chloras potassicus.	Kali chloricum.
Potassae Nitras.	Nitras potassicus.	Kali nitricum.
Potassae Sulfas.	Sulfas potassicus.	Kali sulfuricum.
Potassae Tartras.	Tartras potassicus.	Kali tartaricum.
Potassii Iodidum.	Ioduretum potassicum.	Kalium iodatum.
Potassa sulfurata.	Trisulfuretum potassicum.	Kalium sulfuratum *).
Creosotum.	Kreosotum.	Kreosotum.
Liquor Ammoniae Acetatis. (Spec. Gew. = 1,06 = 29 %.)	Acetas ammonicus Aqua solutus. (Spec. Gew. = 1,036 = 17 %.)	Ammonium aceticum solutum. (Sp. Gew. = 1,032.)
vacat.	vacat.	Ammonium carbonicum solutum. (Spec. Gew. = 1,070—1,075.)
vacat.	Spiritus volatilis Cornu Cervi.	Ammonium carbon. pyroleosum solutum. (Spec. Gew. = 1,065—1,070.)
Ammoniae Liquor fortior. (Spec. Gew. = 0,891 = 32½ %.)	Ammonia Aqua soluta. (Sp. Gew. = 0,92 = 21 %.)	Ammonium causticum solutum. (Spec. Gew. = 0,960.)
vacat.	Succinas Ammoniae impurus.	Liquor Ammonii succinici λ). (Spec. Gew. = 1,050—1,054.)

*) *Kalium sulfuratum pro balneo* und *Kalium sulfuratum purum* (letzteres übereinstimmend mit *Kalium sulfuratum* Ph. Germ.)

λ) Die russische Pharmacopöe hat ausserdem noch *Liquor Ammonii benzoici* s. *Ammonium benzoicum solutum*. Es wird bereitet durch Digestion von 1 Th. Benzoësäure mit einer Lösung von ½ Th. sublimirtem kohlensauren Ammoniumoxyd in 8 Th. Wasser.

[illegible]	Entsprechende	
[illegible]	[illegible] Pharmacopoea [illegible]	der Pharmacopoea helvetica. (1865.)
[illegible]	[illegible] solutum. [illegible] = [illegible]	vacat.
[illegible]	[illegible] solutum. [illegible] = [illegible]	vacat.
[illegible]	[illegible] = [illegible]	Liquor Ferri sesquichlorati. Spec. Gew. = 1,283. Eisengehalt 10 %.
[illegible]	vacat.	vacat.
[illegible]	[illegible] oxydulatum [illegible] solutum. (Salzgehalt 10 %.)	Liquor [illegible] nitrici oxydulati. Salzgehalt 10 %.
[illegible]	[illegible] aceticum solutum. (Sp. Gew. = 1,176—1,180.)	Liquor Kali acetici. Spec. Gew. = [illegible]—1,175.
[illegible]	Kali arsenicosum solutum. (Geh. an arseniger Säure 1/90.)	Liquor Kali arseniosi. Geh. an arseniger Säure 1/90.
[illegible] Sp. [illegible]	Kali carbonicum solutum. Spec. Gew. = 1,330—1,334.)	Liquor Kali carbonici. (Sp. Gew. = 1,33.)
[illegible] Sp. [illegible] 1,334.	Kali hydricum solutum. (Spec. Gew. = 1,330—1,334.)	Liquor Kali caustici. (Spec. Gew. = 1,335—1,340.

[illegible] soll bereitet werden durch Auflösen von krytallisirtem wasserhaltigen [illegible] (Fe^2Cl^3 12HO, vgl. S. 549) in gleichviel Wasser. Der Eisengehalt [illegible] 10 Proc., d. h. ⅔ von dem Gehalt des Präparats der Ph. bor. ed. VII. [illegible] helv. schreibt dieselbe Bereitungsweise vor, notirt aber das spec. Gewicht [illegible] = 1,283. Das von der russ. Pharm. angegebene spec. Gew. ist unrichtig. [illegible] Das Präparat der russischen Pharmacopöe stimmt in Betreff des Gehalts

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
vacat.	vacat.	Ferrum aceticum solutum. (Spec. Gew. = 1,133—1,136 = 8 %.)
vacat.	vacat.	Ferrum chloratum solutum. (Spec. Gew. = 1,225—1,227 = 10 %.)
Liquor Ferri Perchloridi. (Sp. Gew. 1,338. Eisengehalt 11 ½ %.)	Chloruretum ferricum Aqua solutum. (Spec. Gew. = 1,26. Eisengehalt 9%.)	Ferrum sesquichloratum solutum [μ]). (Eisengehalt = 10 %.)
vacat.	vacat.	Ferrum sulfuricum oxydatum solutum. (Sp. Gew. = 1,40 = 9 %.)
vacat.	vacat.	Hydrargyrum oxydulatum nitric. solut. (Sp. Gew. = 1,10.)
vacat.	vacat.	vacat.
Liquor arsenicalis. (Geh. an arseniger Säure $^1/_{100}$.)	Arsenis Potassae Aqua solutus. (Geh. an arseniger Säure $^1/_{100}$.)	Liquor Kali arseniosi [ν]). (= $^1/_{100}$.)
vacat.	vacat.	Kali carbonicum solutum. (Spec. Gew. = 1,330—1,334.)
Liquor Potassae. (Spec. Gew. = 1,058.)	vacat.	Kali causticum solutum. (Spec. Gew. = 1,330—1334.)

an arseniger Säure mit dem Präparate der Ph. Germ. und ebenso der Ph. gall. überein, ist also um $^1/_{10}$ schwächer, als das Präparat der Ph. bor. Die ersteren Pharmacopöen haben auch den Zusatz eines aromatischen Spiritus beibehalten, was nur zu billigen ist. Die russische Pharmacopöe hat ausserdem auch unter dem Namen *Ammonium arsenicum solutum* (*Solutio arsenicalis Bietti*) das S. 650 erwähnte Präparat aufgenommen.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende der Pharmacopoea borussica. (1862.)	Entsprechende der Pharmacopoea helvetica. (1865.)
Liquor Natri caustici. (Sp. Gew. 1,330—1,334.)	Natrum hydricum solutum. (Spec. Gew. = 1,330—1,334.)	Liquor Natri caustici. (Sp. Gew. 1,335—1,340.)
Liquor Plumbi subacetici. (Spec. Gew. = 1,236—1,240.)	Plumbum hydrico-aceticum solutum. (Spec. Gew. = 1,236—1,240.)	Liquor Plumbi acetici. (Sp. Gew. 1,295—1,300.)
Liquor Stibii chlorati. (Sp. Gew. = 1,350—1,400.) (vgl. S. 872.)	vacat.	Liquor Stibii chlorati. (Sp. Gew. = 1,350—1,400.)
Lithargyrum.	Plumbum oxydatum.	idem.
Magnesia carbonica.	Magnesia hydrico-carbonic.	Magnesia carbonica.
Magnesia sulfurica.	idem.	idem.
Magnesia usta.	idem.	Magnesia calcinata.
Manganum hyperoxydatum.	Manganum hyperoxydatum nativum.	Manganum peroxydatum nativum.
Minium.	vacat.	vacat.
Morphinum.	vacat.	Morphium purum.
Morphinum aceticum.	vacat.	Morphium aceticum.
Morphinum hydrochlorat.	Morphium hydrochloratum.	Morphium hydrochloratum.

ξ) Ausserdem ist noch *Magnesia sulfurica sicca* (MgO SO³ HO) und *Magnesia sulfurosa* (MgO SO² 6HO) aufgenommen. Letztere wird aber am zweckmässigsten gewonnen, indem man je gleiche Gewichtsmengen krystallisirtes schwefeligsaures Natron (NaO SO² 7HO) und krystallisirte schwefelsaure Magnesia (MgO SO³ 7HO), jedes Salz für sich, in der geringsten Menge kalten Wassers löst, beide Lösungen nachträglich bis nahe zum Sieden erhitzt, dann zusammengiesst und die Mischung nun ruhig erkalten lässt. Die durch Wechselzersetzung entstandene schwefeligsaure Magnesia, welche gegen 20 Th. kalten Wassers zur Lösung erfordert, krystallisirt aus. Die Krystalle werden in einem Seihetuch gesammelt, abtropfen gelassen, mit etwas kaltem Wasser abgespült, darauf durch Ausbreiten des Tuches über vielfaches Fliesspapier an einem warmen Orte getrocknet und in einem gut schliessenden Gefässe aufbewahrt.

o) Es sind von Manganpräparaten noch aufgenommen: 1) *Manganum carboni-*

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
.iquor Sodae. (Spec. Gew. = 1,047.)	Oxydum sodicum Aqua solutum. (Spec. Gew. = 1,33.)	Natrum causticum solutum. (Spec. Gew. = 1,330.)
.iquor Plumbi Subacetatis. Spec. Gew. = 1,26.)	Subacetas plumbicus. (Sp. Gew. = 1,32.)	Plumbum aceticum basicum solutum. (Spec. Gew. = 1,236—1,240.)
ıntimonii Terchloridi Liquor. (Sp. Gew. = 1,47.)	Chloruretum stibicum liquidum. (Sp. Gew. = 1,45 bis 1,50.)	vacat.
Lithargyrum.	Oxydum plumbicum fusum.	Plumbum oxydatum.
Iagnesiae Carbonas.	Hydrocarbonas magnesic.	Magnesia carbonica.
Iagnesiae Sulfas.	Sulfas magnesicus.	Magnesia sulfurica.
Iagnesia levis.	Oxydum magnesicum.	Magnesia usta ζ).
vacat.	Oxydum manganicum.	Manganum bioxydatum nativum o).
vacat.	Oxydum plumbicum rubr.	Plumbum hyperoxydatum rubrum.
vacat.	Morphina.	Morphinum π).
vacat	vacat.	Morphinum aceticum.
Iorphinae Hydrochloras.	Chlorhydras morphicus.	Morphinum hydrochlorat.

um oxydulatum (vgl. S. 524), 2) *Manganum chloratum* (MgCl 4HO, vgl. a. a. O.),) *Manganum sulfuricum oxydulatum* (MgO SO^3 7HO, vgl. S. 523) und 4) *Kali hypermanganicum* (vgl. 525).

π) Ausser Morphin sind von Opiumalkaloiden in der russ. Ph. noch aufgenommen Codein *(Codeinum)* vergl. S. 361 und Narcein *(Narceinum* = $NC^{40}H^{29}O^{18}$), relches letztere in Fabriken, wo grosse Mengen von Opium behufs Darstellung on Morphin verarbeitet werden, als Nebenproduct gewonnen werden kann. Es ildet feine, seidenglänzende, krystallinische Nadeln, schmilzt schon unterhalb 100° C., st in kaltem Wasser und Weingeist wenig, in heissem Wasser reichlich löslich, icht in Aether; durch concentrirte Schwefelsäure wird es mit tiefrother Farbe gelöst, beim Erwärmen geht die Farbe in das Grüne über. Es verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu einem in Wasser sehr löslichen Salz ($\overset{+}{N}$ce HCl).

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helvetica. (1865.)
Natrium chloratum.	idem.	idem.
Natrum aceticum.	idem.	idem.
Natrum bicarbonicum.	idem.	idem.
Natrum carbonicum crudum.	Natrum carbonicum crystallisatum crudum.	vacat.
Natrum carbonicum depuratum.	Natrum carbonicum purum.	Natrum carbonicum depuratum.
Natrum carbonicum siccum[19]).	idem.	Natrum carbonicum dilapsum.
Natrum nitricum.	idem.	idem.
Natrum phosphoricum.	idem.	idem.
Natrum sulfuricum.	idem.	idem.
Natrum sulfuricum siccum.	idem.	Natrum sulfuricum dilaps
Phosphorus.	idem.	vacat.
Plumbum aceticum.	idem.	idem.
Plumbum iodatum.	vacat.	idem.
Spiritus. (Spec. Gew. = 0,830—0,834.)	Spiritus Vini rectificatissimus. (Spec. Gewicht = 0,830—0,834.)	Spiritus Vini. (0,837 bis 0,845.)
Spiritus aethereus[20]). (Sp. Gew. = 0,808—0,812.)	idem.	idem.
Spiritus Aetheris chlorati. (Spec. Gew. = 0,838—0,842.)	vacat.	Spiritus Aetheris chlorati (Spec. Gew. = 0,815—0,820.)
Spiritus Aetheris nitrosi. (Sp.G. = 0,836—0,840.)	vacat.	Spiritus Aetheris nitrosi (Sp.G. = 0,845—0,855

19) Für entwässertes oder zerfallenes kohlensaures und schwefelsaures Natron ist der Beisatz *exsiccatum* oder *dilapsum* oder *anhydrum* bezeichnender als *siccum*, denn auch die krystallisirten Salze sind trocken.

Nomenclatur

der **british Pharmacopoeia.** (1864.)	der **Pharmacopée française.** (1866.)	der **russischen Pharmacopöe.** (1866.)
Sodii Chloridum.	Chloruretum sodicum.	Natrium chloratum.
vacat.	Acetas sodicus.	Natrum aceticum.
Sodae Bicarbonas.	Bicarbonas sodicus.	Natrum bicarbonicum.
vacat.	Carbonas sodicus.	Natrum carbonicum cryst. crud.
Sodae Carbonas.	Carbonas sodicus.	Natrum carbonicum cryst. depurat.
Sodae Carbonas exsiccata.	vacat.	Natrum carbonicum siccum.
vacat.	vacat.	Natrum nitricum.
Sodae Phosphas.	Phosphas sodicus.	Natrum phosphoricum.
vacat.	Sulfas sodicus.	Natrum sulfuricum.
vacat.	vacat.	vacat.
Phosphorus.	Phosphorus.	Phosphorus.
Plumbi Acetas.	Acetas plumbicus.	Plumbum aceticum depuratum.
vacat.	Ioduretum plumbicum.	Plumbum iodatum.
Spiritus rectificatus. (Spec. Gew. = 0,838.)	Alcool repurgatus. (Spec. Gew. = 0,835—0,840.)	Spiritus Vini rectificatissimus. (Spec. Gewicht = 0,830 bei 15,6 ° C.)
Spiritus Aetheris. (Spec. Gew. = 0,809.)	Aether sulfuricus alcoolisatus. (Sp. Gew. = 0,780.)	Spiritus aethereus. (Spec. Gew. = 0,80.)
vacat.	vacat.	vacat.
Aetheris nitrosi Spiritus. Spec. Gew. = 0,843.)	vacat.	Spiritus Aetheris nitrosi. (Sp.Gew. 0,840—0,850.)

20) *Aether spirituosus* ist correcter, denn der in pharmacodynamischer Beziehung wichtigere Gemengtheil ist der Aether. Dem entsprechend würden die Benennungen *Aether chloratus spirituosus* und *Aether nitrosus spirituosus* sein.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende	
	der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helvetica (1865.)
Spiritus dilutus. (Sp. Gew. = 0,892.)	Spiritus Vini rectificatus. (Spec. Gew. = 0,890—0,894.)	Spiritus Vini dilutus. (Sp Gew. = 0,885—0,892
Stibium oxydatum[21]).	idem.	idem.
Stibium sulfuratum aurantiacum.	idem.	idem.
Stibium sulfuratum nigrum.	Stibium sulfuratum laevigatum.	Stibium sulfuratum crudum.
Stibium sulfuratum rubrum.	vacat.	Stibium sulfuratum rubeum
Strychninum.	vacat.	Strychninum purum.
Strychninum nitricum.	Strychnium nitricum.	Strychninum nitricum.
Sulfur depuratum.	idem.	Sulfur lotum.
Sulfur iodatum.	vacat.	vacat.
Sulfur praecipitatum.	idem.	idem.
Sulfur sublimatum.	Sulfur.	Sulfur sublimatum.
Tartarus boraxatus[22]).	Kali tartaricum boraxatum.	Tartarus boraxatus.
Tartarus depuratus.	Kali bitartaricum purum.	Tartarus depuratus.
Tartarus ferratus[23]).	Ferro-Kali tartaricum.	Tartarus ferratus crudus
Tartarus ferratus depurat.	vacat.	Tartarus ferratus.
Tartarus natronatus.	Natro-Kali tartaricum.	Tartarus natronatus.

ϱ) Ausserdem ist noch aufgenommen *Spiritus Vini alkoholisatus* (Spec. Gewicht = 0,812—0,816 = 96—95 % Tr.) und *Spiritus Vini dilutus* (Spec. Gew. = 0,951—0,956 = 40—38 % Tr.)

21) Die Bezeichnung *Stibium oxydatum* ohne allen Beisatz entspricht nicht den Anforderungen einer pharmacologischen Nomenclatur. Zur sicheren Unterscheidung dieses äusserst energischen Präparats von dem arzeneilich ziemlich indifferenten *Stibium oxydatum album* der älteren Dispensatorien dürfte der Beisatz *emeticum* oder *venenosum* gerechtfertigt sein. Der specielle chemische Namen ist *Acidum stibiosum*, entsprechend *Acidum arseniosum*. (vgl. S. 872.)

σ) Von Strychninsalzen ist noch *Strychninum sulfuricum* (vgl. S. 367) aufgenommen.

22) Der Name *Tartarus boraxatus* hat Vorzüge vor und ist auch correcter als

Nomenclatur

der british Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
Spiritus tenuior. (Sp. Gew. = 0,920.)	vacat.	Spiritus Vini rectificatus. (Spec. Gew. = 0,887—0,890) ρ).
Antimonii Oxydum.	Oxydum stibicum.	vacat.
Antimonium sulfuratum.	Sulfuretum stibicum auratum.	Stibium sulfuratum aurantiacum.
vacat.	Sulfuretum stibicum.	Stibium sulfuratum nigrum.
vacat.	Kermes minerale.	vacat.
Strychnia.	Strychnina.	Strychninum.
vacat.	vacat.	Strychninum nitricum σ).
vacat.	Sulfur sublimatum et lotum.	Sulfur depuratum.
vacat.	Ioduretum sulfuricum.	vacat.
idem.	idem.	Sulfur praecipitatum.
idem.	Sulfur.	Sulfur sublimatum.
vacat.	Tartras borico-potassicus.	Kali tartaricum boraxatum.
Potassae Tartras acida.	Bitartras potassicus.	Kali bitartaricum depurat.
vacat.	Globuli martiales.	Ferro-Kali tartaricum.
Ferrum tartaratum.	Tartras ferrico-potassicus.	vacat.
Sodae et Potassae Tartras.	Tartras potassico-sodicus.	Natro-Kali tartaricum.

Kali tartaricum boraxatum. Letzterer hätte consequent *Kali bitartaricum boraxatum* lauten müssen, da doch nicht *Kali tartaricum* und *Borax*, sondern *Kali bitartaricum* und *Borax* die benutzten Materialien sind.

23) Der wesentliche Träger der Wirksamkeit dieses Präparats ist Eisen, folglich muss auch in der Benennung auf diesen Bestandtheil der Hauptton gelegt werden, wie in dem Namen *Ferro-Kali tartaricum* geschieht. Es kann aber nicht heissen *Ferro-Kali tartaricum* schlechtweg, sondern *Ferro-Kali tartaricum crudum* (mit Anwendung von rohen Materialien bereitet) und *Ferro-Kali tartaricum purum* (mit Anwendung von reinen Materialien bereitet), nicht aber *depuratum*, da hier von einer nachträglichen Reinigung nicht die Rede sein kann.

Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae. (1865.)	Entsprechende … der Pharmacopoea borussica. (1862.)	der Pharmacopoea helvetica. (1865.)
Tartarus stibiatus[24]).	Stibio-Kali tartaricum	Tartarus stibiatus.
Veratrinum.	Veratrium.	Veratrinum.
Zincum aceticum.	idem.	idem.
Zincum chloratum.	idem.	idem.
Zincum cyanatum.	vacat.	idem.
Zincum ferro-cyanatum.	vacat.	idem.
Zincum lacticum.	vacat.	vacat.
Zincum oxydatum.	Zincum oxydatum purum.	Zincum oxydatum.
Zincum sulfuricum.	idem.	idem.
Zincum valerianicum.	idem.	idem.

24) Von der Benennung dieses Präparats gilt in noch grösserem Maasse, wi umstehend vom Eisenweinstein gesagt ist. Die Nomenclatur der Ph. bor. ist i pharmacologischer Beziehung unzweifelhaft correcter.

omenclatur

der ·itish Pharmacopoeia. (1864.)	der Pharmacopée française. (1866.)	der russischen Pharmacopöe. (1866.)
timonium tartaratum.	Tartras stibico-potassicus.	Stibio-Kali tartaricum.
ratria.	Veratrina.	Veratrinum.
ıci Acetas.	vacat.	Zincum aceticum.
ıci Chloridum.	Chloruretum zincicum.	Zincum chloratum.
vacat.	Cyanuretum zincicum.	Zincum cyanatum (sine Ferro).
vacat.	vacat.	Zincum ferro-cyanatum [1]).
vacat.	Lactas zincicus.	vacat.
nci Oxydum.	Oxydum zincicum.	Zincum oxydatum.
ıci Sulfas.	Sulfas zincicus.	Zincum sulfuricum.
inci valerianas.	Valeras zincicus.	Zincum valerianicum.

[1]) Als *Zincum ferro-cyanatum (Zincum cyanatum c. ferro)* ist hier das Mosander-che Salz (vgl. S. 567) bezeichnet. — Als *Zincum carbonicum* ist in der russischen 'harmacopöe das S. 559 erwähnte *Zincum hydro-carbonicum* (3ZnO 2HO, CO^2) auf-:enommen und bezeichnet.

II. Vergleichende Uebersicht der Nomenclatur der Pharmacopée française und der Pharmacopoea Germaniae.

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Acetas ammonicus aqua solutus (Spec. Gew. 1,036 = 17%).	Acétate d'Ammoniaque liquide.	Liquor Ammonii acetici. (1,032 = 15%.)
Acetas cupricus.	Acétate de Cuivre crystallisé.	Cuprum aceticum.
Acetas plumbicus.	Acétate de Plomb.	Plumbum aceticum.
Acetas potassicus.	Acétate de Potasse.	Kali aceticum.
Acetas sodicus.	Acétate de Soude.	Natrum aceticum.
Acidum aceticum purum (Spec. Gew. 1,063).	Acide acétique pure.	Acidum aceticum concentratum (1,068).
Acidum arseniosum.	Acide arsénieux.	Acidum arsenicosum.
Acidum benzoicum sublimatum.	Acide benzoique (Fleurs de Benjoin).	Acidum benzoicum.
Acidum boricum.	Acide borique crystallisé.	vacat.
Acid. chlorhydricum (crudum). (Spec. Gew. 1,18 = 36%.)	Acide chlorhydrique du commerce.	Acidum hydrochloratum crudum.
Acid. chlorhydricum aqua solutum (Spec. Gew. 1,17 = 34%).	Acide chlorhydrique dissous.	Acidum hydrochloratum purum. (Spec. Gewicht 1,124 = 25%.
Acidum chromicum aqua dilutum (Spec. Gew. 1,47. Gehalt 50%).	Solution officinale d'Acide chromique.	vacat.
Acidum citricum.	Acide citrique.	Acidum citricum.
Acidum cyanhydricum aqua solutum (Gehalt 10%).	Acide prussique médicinal au dixième.	Acidum hydrocyanicum. (Gehalt 2% oder 1/50.)

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Acidum gallicum.	Acide gallique.	vacat.
Acidum lacticum.	Acide lactique.	vacat.
Acidum nitricum officinale. (Spec. Gewicht 1,422 = 61%.)	Acide nitrique officinal.	Acidum nitricum purum. (1,18 = 25%.)
Acidum nitricum alcoolisatum [1].	Acide nitrique alcoolisé ou Esprit de Nitre dulcifié.	vacat.
Acidum oxalicum.	Acide oxalique.	vacat.
Acidum phenicum.	Acide phénique ou carbolique.	vacat.
Acidum phosphoricum officinale. (1,45 = 45%.)	Acide phosphorique officinal.	Acid. phosphoricum (1,122 = 15%.)
Acidum stibicum c. Aqua.	Acide antimonié hydraté.	vacat.
Acidum succinicum pyrogenaeum.	Acide succinique impur.	Acidum succinicum.
Acidum sulfhydricum aqua solutum.	Acide sulfhydrique dissous.	vacat.
Acidum sulfuricum (1,84).	Acide sulfurique.	Acidum sulfuricum crudum.
Acidum sulfuricum alcoolisatum.	Acide sulfurique alcoolisé.	Mixtura sulfurica acida.
Acidum sulfuricum dilutum (8%).	Acide sulfurique dilué.	Acidum sulfuricum dilutum (13%).
Acidum sulfuricum purum (1,84).	Acide sulfurique purifié.	Acidum sulfuricum purum (1,84).
Acidum tannicum.	Acide tannique.	Acidum tannicum.
Acidum tartricum.	Acide tartrique.	Acidum tartaricum.

1) Dieses Präparat soll ganz einfach gewonnen werden durch Zusammenmischen von 1 Gewth. reiner Salpetersäure von 1,31 Spec. Gew. und 3 Gewth. Weingeist von 90%. Das die Mischung enthaltende Gefäss soll drei Tage hindurch öfters geöffnet, um den auftretenden gasigen Stoffen einen Ausgang zu gestatten, und dann zum Gebrauche aufbewahrt werden. Es ist demnach keineswegs mit dem *Spiritus Nitri dulcis* der deutschen Pharmacopöen identisch und vielmehr der *Mixtura sulfurica acida* zu vergleichen.

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Acidum valericum ($HO\overline{Va}$).	Acide valerique.	Acid. valerianicum ($HO\overline{Va}$).
Aconitina.	Aconitine.	Aconitinum.
Aether aceticus (0,920).	Éther acétique.	Aether aceticus (0,900 — 0,904).
Aether sulfuricus (0,725).	Éther sulfurique.	Aether (0,725).
Aether sulfuricus alcoolisatus (1 : 1).	Éther sulfurique alcoolisé.	Spiritus aethereus (3 : 1).
Aethiops minerale (1 : 2).	Éthiops mineral.	Hydrargyrum sulfuratum nigrum (1 : 1).
Alcohol repurgatus (0,823).	Alcool rectifié.	Spiritus Vini rectificatissimus.
Ammonia aqua soluta (0,92 = 20%).	Ammoniaque liquide.	Liquor Ammonii caustici (0,960 = 10%).
Arsenias potassicus (KO 2HO, AsO^5 = 180,1).	Arseniate de Potasse crystallisé.	vacat.
Arsenias sodicus (2 NaO, HO, $AsO^5$14HO = 312)[2].	Arseniate de Soude.	vacat.
Arsenias sodicus aqua solutus (= $^1/_{600}$ Salz).	Solution arsenicale de Pearson.	vacat.
Arsenis potassicus aqua solutus (= $^1/_{100}$ arseniger Säure).	Solut. arsenicale de Fowler.	Liquor Kali arseniosi ($^1/_{100}$).
Atropina.	Atropine.	Atropinum.
Benzoas ammonicus (NH^4O, $\overline{Bz}$ HO = 148).	Benzoate d'Ammoniaque.	vacat.
Benzoas sodicus (NaO, $\overline{Bz}$ HO = 153).	Benzoate de Soude.	vacat.

2) Es ist dies das bei einer Temperatur oberhalb + 20° C. krystallisirte Salz; die unterhalb dieser Temperatur entstandenen Krystalle enthalten 24HO, ganz entsprechend dem phosphorsauren Natron. Das erstere Salz verwittert nicht, wohl aber das letztere unter Verlust von 10HO (nicht 8, wie S. 651 irrthümlich angegeben) und stimmt dann rücksichtlich des Wassergehalts mit dem obigen Salz überein.

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Bicarbonas potassicus.	Bicarbonate de Potasse.	Kali bicarbonicum.
Bicarbonas sodicus.	Bicarbonate de Soude.	Natrum bicarbonicum.
Bichromas potassicus.	Bichromate de Potasse.	Kali bichromicum.
Bitartras potassicus.	Bitartrate de Potasse.	Tartarus depuratus.
Boras sodicus.	Borate de Soude (Borax).	Borax s. Natrum biboricum.
Bromum.	Brôme.	vacat.
Bromuretum potassicum.	Bromure de Potassium.	vacat.
Brucina.	Brucine.	vacat.
Calx viva.	Chaux vive.	Calcaria.
Carbonas Ammoniae.	Carbonate d'Ammoniaque.	Ammonium carbonicum.
Carbonas Ammoniae oleosus.	Carbonate d'Ammoniaque empyreumatique.	Ammonium carbonicum pyroleosum.
Carbonas calcicus.	Carbonate de Chaux.	Calcaria carbon. praecipit.
Carbonas manganosus.	Carbonate de Manganèse.	vacat.
Carbonas plumbicus.	Carbonate de Plomb (Céruse).	Cerussa s. Plumbum carbonicum.
Carbonas potassicus.	Carbonate de Potasse.	Kali carbonicum depurat.
Carbonas sodicus.	Carbonate de Soude.	Natrum carbonicum crud.
Carbonas sodicus in crystallos concretus.	Carbonate de Soude crystallisé ou Sel de Soude crystallisé.	Natrum carbonicum depuratum.
Chlorhydras Ammoniae.	Chlorhydr. d'Ammoniaque ou Sel Ammoniac.	Ammonium chloratum.
Chlorhydras morphicus.	Chlorhydrate de Morphine.	Morphinum hydrochlorat.
Chloroformum.	Chloroforme.	Chloroformium.
Chlorum aqua solutum.	Chlore dissous.	Aqua Chlori.
Chloruretum auro-sodicum ($NaCl, AuCl^3 4 HO$ = 398,5. Goldgeh. 49½ %).	Chlorure d'or et de Sodium.	Auro-Natrium chloratum. ($Na Cl, Au Cl^3$ + 244,5 Natrium chlor. = 607,0. Goldgehalt 32 %.)
Chloruretum auricum. ($Au Cl^3$ = 303,8).	Chlorure d'Or.	vacat.

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Cinchonina.	Cinchonine.	Cinchoninum.
Codeina.	Codéine.	vacat.
Cyanuretum ferrico-potassicum.	Ferricyanure de Potassium ou Prussiate rouge de Potasse.	vacat.
Cyanuretum ferroso-ferricum.	Cyanure ferroso-ferrique ou Bleu de Prusse.	Ferrum cyanatum.
Cyanuretum ferroso-potassicum.	Cyanure ferroso-potassique Ferro-Cyanure de Potassium. Prussiate jeaune de Potasse.	Ferro-Kalium cyanatum.
Cyanuret. hydrargyricum.	Cyanure de Mercure.	vacat.
Cyanuretum potassicum.	Cyanure de Potassium.	vacat.
Cyanuretum zincicum.	Cyanure de Zinc.	Zincum cyanatum.
Digitalina [5]).	Digitaline.	Digitalinum.

5) Das Digitalin gehört den neutralen stickstofffreien Bitterstoffen an, ist aber kein Glycosid, da dessen mit Salzsäure erwärmte Lösung, nachdem sie nachträglich mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit kohlensaurem Natron neutralisirt worden, aus der Fehling'schen Zuckerprobeflüssigkeit kein Kupferoxydul abscheidet. Die Ph. fr. lässt es folgendermaassen bereiten: 2000 Gramme getrocknete Blätter von *Digitalis purpurea* werden in ein gröbliches Pulver verwandelt, letzteres mit der anderthalbfachen Menge destillirten Wassers angerührt und in einem Verdrängungsapparat allmälig mit soviel reinem Wasser übergossen, dass 6 Liter Flüssigkeit von mindestens 1,050 spec. Gew. gewonnen werden. Zu diesem Auszuge werden 500 Gramme Bleiessig von 1,32 spec. Gew. zugefügt. Man filtrirt ab, versetzt das Filtrat zunächst mit einer Lösung von 80 Grammen krystallisirtem kohlensauren Natron, darauf mit einer Lösung von 40 Grammen phosphorsaurem Ammoniak-Natron (S. 719) und filtrirt abermals. Das Filtrat wird nun mit einer Auflösung von 80 Grammen Tannin gefällt, der hierdurch entstandene Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, nach Abfluss der Flüssigkeit mit 50 Grammen geschlemmter Bleiglätte und 100 Grammen gereinigter Thierkohle gemischt, die Mischung getrocknet und der Rückstand endlich wiederholt mit höchstrectificirtem Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand darauf mit Wasser aufgenommen, die filtrirte Flüssigkeit abermals verdunstet und der Rückstand von Neuem in Weingeist gelöst. Der Weingeist wird verdunstet und der nunmehrige Rückstand endlich mit Chloroform be-

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Globuli martiales.	Boules de Mars.	Tartarus ferratus.
Glycerinum.	Glycerine.	Glycerinum.
Hydrargyrum repurgatum.	Mercure purifié.	Hydrargyrum depuratum.
Hydras ferricus (in aqua).	Peroxyde de Fer hydraté.	Antidotum Arsenici.
Hydras magnes. (Mg OHO).	Hydrate de Magnésie.	vacat.
Hydras potassicus.	Potasse pure.	Kali causticum.
Hydrocarbonas magnesicus.	Hydro-carbonate de Magnésie. Carbonate de Magnésie. Magnésie blanche.	Magnesia carbonica.
Hypochloris calcicus.	Hypochlorite de Chaux impur. Chlorure de Chaux sec.	Calcaria hypochlorosa.
Hypochloris calcicus aqua solutus.	Hypochlorite de Chaux liquide.	vacat.
Hypochloris sodicus aqua solutus.	Hypochlorite de Soude liquide ou Liqueur de Labarraque.	vacat.
Hyposulfis sodicus.	Hyposulfite de Soude.	vacat.
Iodum.	Iode.	Iodum.
Ioduretum ferrosum.	Iodure de Fer.	Ferrum iodatum.
Ioduretum hydrargyricum.	Dentoiodure de Mercure.	Hydrargyrum biiodat. rubr.
Ioduretum hydrargyrosum.	Protoiodure de Mercure.	Hydrargyrum iodatum.

handelt. Die von dem Ungelösten abgeschiedene Chloroformlösung hinterlässt nun nach Entfernung des Lösungsmittels reines Digitalin in Gestalt einer harzähnlichen zerreiblichen Masse.

Es schmeckt sehr bitter, ist in Chloroform, Weingeist und Wasser löslich, weniger in Aether. Die wässerige Lösung verhält sich gegen Reagenspapiere neutral, erleidet durch Bleisalz keine Fällung, wohl aber durch Gerbsäurelösung, färbt sich mit Salzsäure erwärmt smaragdgrün. (Das im Handel vorkommende Digitalin ist mehrentheils nicht mit Chloroform gereinigt, daher auch darin nicht vollständig löslich und von geringerer Wirksamkeit als das obige. Die Ph. Germ. giebt keine Bereitungsweise an und erwähnt auch des Verhaltens zu Chloroform nicht.)

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Ioduretum plumbicum.	Iodure de Plomb.	Plumbum iodatum.
Ioduretum potassicum.	Iodure de Potassium.	Kalium iodatum.
Ioduretum sulfuricum.	Iodure de Soufre.	Sulfur iodatum.
Kermes minerale.	Kermés minerale. Oxysulfure d'Antimoine hydraté.	Stibium sulfuratum rubeum.
Kreosotum.	Créosote.	Kreosotum.
Lactas calcicus.	Lactate de Chaux.	vacat.
Lactas ferrosus.	Lactate de Fer.	Ferrum lacticum.
Lactas zincicus.	Lactate de Zinc.	Zincum lacticum.
Lapis divinus.	Pierre divine.	Cuprum aluminatum.
Morphina.	Morphine.	Morphinum.
Nitras argenticus crystallisatus.	Nitrate d'Argent crystallisé.	Argentum nitricum crystallisatum.
Nitras argenticus fusus.	Nitrate d'Argent fondu ou Pierre infernale.	Argentum nitricum fusum.
Nitras hydrargyrosus (3HgO 2NO^5 3HO = 759).	Nitrate de Mercure crystallisé.	Hydrargyrum nitricum oxydulatum.
Nitras potassicus.	Nitrate de Potasse.	Kali nitricum.
Oxydum calcicum.	Chaux vive.	Calcaria.
Oxydum calcicum aqua solutum.	Eau de Chaux.	Aqua Calcariae.
Oxydum ferricum via humida paratum.	Oxyde de Fer hydraté ou Safran de Mars apéritif.	Ferrum oxydatum.
Oxydum ferricum igne paratum.	Oxyde rouge de Fer.	vacat.
Oxydum ferroso-ferricum.	Oxyde noir de Fer.	Ferrum oxydulato-oxydat.
Oxydum hydrargyricum.	Oxyde rouge de Mercure.	Hydrargyrum oxydatum.
Oxydum magnesicum.	Magnésie calcinée.	Magnesia usta.
Oxydum manganicum.	Peroxyde de Manganèse.	Manganum hyperoxydatum.

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Stibium repurgatum.	Antimoine purifié.	vacat.
Strychnina.	Strychnine.	Strychninum.
Subacetas cupricus.	Sous-acétate de Cuivre.	Cuprum subaceticum s. Aerugo.
Subacetas plumbicus (1,32).	Sous-acétate de plomb liquide.	Liquor Plumbi subacetici (1,236—1,240).
Subnitras bismuthicus.	Sous-nitrate de Bismuth ou Magistère de Bismuth.	Bismuthum subnitricum.
Subsulfas hydrargyricus.	Sous-sulfate de Deutoxyde de Mercure ou Turpith minéral.	vacat.
Succinas Ammoniae impurus. (vgl. Anm. 9.)	Succinate d'Ammoniaque impur ou Liqueur de Corne de Cerf succinée.	Liquor Ammonii succinici.
Sulfas aluminico-potassicus.	Sulfate d'Alumine et de Potasse ou Alun.	Alumen s. Alumina-Kali sulfuricum.
Sulfas aluminico-potassicus calcinatus.	Sulfate d'Alumine et de Potasse desseché ou Alun calciné.	Alumen ustum.
Sulfas aluminicus.	Sulfate d'Alumine.	vacat.
Sulfas aluminicus aqua solutus [10]).	Solution de Sulfate d'Alumine bibasique (1,26).	vacat.

der trockenen Destillation des Bernsteins verstanden. Es ist eine mit empyreumatischem Bernsteinöl durchdrungene gesättigte Lösung von Bernsteinsäure, gleichzeitig aber auch Essigsäure enthaltend. Die Flüssigkeit ist mehr oder weniger bräunlich gefärbt, riecht nach Bernsteinöl und reagirt stark sauer. Die entgegengesetzte Reaction des wässerigen Antheils des Destillationsproducts des Hirschhorns wird wesentlich durch dessen vorherrschenden Gehalt an kohlensaurem Ammoniumoxyd bedingt. Dieses durch Rectification gereinigte Product ist in der Ph. fr. noch ferner unter dem alten Namen *Spiritus volatilis Cornu Cervi* aufgenommen, und die durch gegenseitige Neutralisation beider gewonnene neutrale empyreumatische Flüssigkeit führt in derselben Pharmacopöe die Namen *Succinate d'Ammoniaque impure* und *Liqueur de Corne de Cerf succinée*, letzterer also übereinstimmend mit der ehemals officinellen Benennung *Liquor Cornu Cervi succinatus*.

10) Es ist hier unter diesem Namen eine Auflösung von basisch-schwefelsaurer

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	Französ. Benennungen.	
Sulfas Atropinae.	Sulfate d'Atropine.	Atropinum sulfuricum.
Sulfas cadmicus.	Sulfate de Cadmium.	Cadmium sulfuricum.
Sulfas calcicus.	Sulfate de Chaux.	vacat.
Sulfas cinchonicus.	Sulfate de Cinchonine.	Cinchoninum sulfuricum.
Sulfas cuprico-ammonicus.	Sulfate de Cuivre ammoniacal.	Cuprum sulfuricum ammoniatum.
Sulfas cupricus.	Sulfate de Cuivre.	Cuprum sulfuricum.
Sulfas ferrosus.	Sulfate de Fer (Couperose verte de commerce).	Ferrum sulfuricum crudum.
Sulfas ferrosus in crystallos concretus.	Sulfate de Fer crystallisé ou Sulfate ferreux.	Ferrum sulfuricum purum.
Sulfas hydrargyricus.	Sulfate de Deutoxyde de Mercure.	vacat.
Sulfas magnesicus.	Sulfate de Magnésie.	Magnesia sulfurica.
Sulfas manganosus.	Sulfate de Manganèse ou Sulfate manganeux.	vacat.
Sulfas quinicus.	Sulfate de Quinine.	Chininum sulfuricum.
Sulfas quinic. acid. ($\overset{+}{Ch}$ 2HO SO^3 + 14HO = 548).	Sulfate acide Quinine.	vacat.
Sulfas sodicus.	Sulfate de Soude.	Natrum sulfuricum.
Sulfas strychnicus.	Sulfate de Strychnine.	vacat.
Sulfas zincicus.	Sulfate de Zinc.	Zincum sulfuricum.
Sulfur praecipitatum.	Soufre précipité ou Magistère de Soufre.	Sulfur praecipitatum.
Sulfur sublimatum et lotum.	Fleur de Soufre lavée.	Sulfur depuratum.
Sulfuretum arseniosum.	Sulfure jeaune d'Arsenic ou Orpiment.	vacat.

Thonerde ($2 Al^2O^3 3 SO^3$) zu verstehen, welche bereitet werden soll durch Digestion von frisch gefälltem und ausgesüsstem Thonerdehydrat in einer wässerigen Auflösung von so viel schwefelsaurer Thonerde, als zur Fällung verwandt wurde, und Verdunsten der Flüssigkeit in gelinder Wärme bis zum spec. Gew. von 1,26.

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechend Nomencla der Pharmacopoea Ger
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Sulfuretum calcicum.	Sulfure de Calcium impure ou Foie de Soufre calcaire.	Calcium sulfuratun
Sulfuretum ferrosum.	Sulfure de Fer.	Ferrum sulfuratum
Sulfuretum hydrargyricum.	Sulfure de Mercure ou Cinabre.	Hydrargyrum sul rubrum.
Sulfuretum sodicum crystallis.	Monosulfure de Sodium cristallisé (NaS 9HO).	vacat.
Sulfuretum stannicum.	Persulfure d'Étain (Or mussif).	vacat.
Sulfuretum stibicum.	Sulfure d'Antimoine.	Stibium sulfuratum
Sulfuretum stibicum auratum.	Soufre doré d'Antimoine.	Stibium sulfuratum tiacum.
Sulfuretum subarseniosum.	Sulfure rouge d'Arsenic (Realgar).	vacat.
Superstibias potassicus.	Antimoniate acide de Potasse. Antimoine diaphorétique lavé.	vacat.
Superoxalas potassicus.	Oxalate acide de Potasse. Sel d'Oseille.	vacat.
Tartras borico-potassicus ($KO, BO^3\overline{T} = 214$).	Crème de Tartre soluble.	Tartarus boraxatus
Tartras ferricò-potassicus.	Tartrate ferrico-potassique.	Tartarus ferratus d
Tartras potassico-sodicus.	Tartrate de Potasse et de Soude. Sel de Seignette.	Tartarus natronatu
Tartras potassicus.	Tartrate neutre de Potasse.	Kali tartaricum.
Tartras stibico-potassicus.	Tartrate de Potasse et d'Antimoine. (Émétique. Tartre stibié).	Tartarus stibiatus.

1) Der Boraxweinstein der deutschen Pharmakopöen ist übrigens vc der *Pharm. franç.* in der Zusammensetzung wesentlich verschieden (vgl. S. ·

Nomenclatur der Pharmacopée française.		Entsprechende Nomenclatur der Pharmacopoea Germaniae.
Latein. Benennungen.	**Französ. Benennungen.**	
Trisulfuretum potassicum.	Trisulfure de Potassium impur. Foie de Soufre.	Kalium sulfuratum pro balneo.
Trisulfuretum potassicum aqua solutum (1,26) [12].	Foie de Soufre liquide.	vacat.
Valeras ammonicus.	Valérate d'Ammoniaque.	vacat.
Valeras Atropinae.	Valérate d'Atropine.	vacat.
Valeras quinicus.	Valérate de Quinine.	Chininum valerianicum.
Valeras zincicus.	Valérate de Zinc.	Zincum valerianicum.
Veratrina.	Veratrine.	Veratrinum.

12) Es ist dieses Präparat eine gesättigte und filtrirte Lösung von gewöhnlicher, durch Zusammenschmelzen eines Gemenges aus 2 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Schwefelblumen gewonnener Schwefelleber in Wasser. Da die Erhitzung bis zum völligen gleichmässigen Fluss unterhalten werden soll, so enthält die Lösung allerdings fast nur Dreifach-Schwefelkalium (KS^3), denn das gleichzeitig erzeugte schwefelsaure Kali geht in die gesättigte Lösung nicht über. Bei sorgfältiger Aufbewahrung in Gefässen mit gut schliessenden Stöpseln ist das Präparat in solcher Form für die arzneiliche Verwendung allerdings bequemer als im gröblich zerstossenen Zustande. Bei einem spec. Gew. = 1,26 beträgt der Gehalt an trockener Schwefelleber ziemlich genau 33 %.

III. Vergleichende Uebersi

der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. VI.	der Pharm. German
Acetum	Acetum crudum	idem
vacat	Acetum purum	idem
Acidum aceticum	idem (p. sp. 1,058—1,060 = 84—85 %)	Acidum aceticum tratum (p. sp. 1
Acidum aceticum dilutum (p. sp. 1,038 = 24⅔ %)	Acetum concentratum (p. sp. 1,04 = 25 %)	Acidum aceticum (p. sp. 1,04 =
Acid. arsenicos. (vgl. S. 812)	Arsenicum album	Acidum arsenicosu
Acidum benzoicum crystallisatum[1])	vacat	vacat
Acidum benzoicum sublimatum	Acidum benzoicum	idem
Acidum hydrochloratum[2]) (p. sp. 1,124 = 25 %)	idem (p. sp. 1,120 = 24⅓ %)	idem (p. sp. 1,124 =
Acidum hydrochloratum crudum (p. sp. 1,165—1,170 = 33—34 %)	idem	idem
Acidum nitricum[3]) (p. sp. 1,18 = 25 %)	idem (p. sp. 1,20 = 27,6 %)	idem (p. sp. 1,18 =

1) Ausser der *Pharm. bor.* hat von den oben genannten Pharmacopö noch die *Pharm. slesv.-hols.* die auf nassem Wege gewonnene Benzoësäure nommen, von der sublimirten aber durch einen passenderen Beisatz untersc denn das Beiwort *crystallisatum* kommt gewiss beiden zu. Ob in therapei Beziehung zwischen beiden Präparaten eine solche Verschiedenheit obwal die Aufnahme beider Präparate rechtfertige, dürfte wohl sehr zu bezweife Die zweckmässigste und ökonomischste Bereitungsweise auf nassem Wege i sicherlich die von Bucholz (vgl. S. 305 b) angegebene.

2) Unter dem Namen *Acidum hydrochloratum dilutum* haben die hannö und die hessische Pharmacopöe eine Mischung aus 1 Gewichtsth. reiner Sa von 1,20 spec. Gew. und 2 Gewichtsth. destillirtem Wasser aufgenommen,

der Nomenclatur

der Pharm. hannov.	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
Acetum	Acetum crudum	idem
idem	idem	Acetum dilutum
Acidum aceticum (p. sp. 1,063—1,066)	idem (p. sp. 1,058—1,060)	Acetum concentratum (p. sp. 1,06)
Acetum concentrat. (p. sp. 1,04 = 25 %)	idem (p. sp. 1,035—1,040)	vacat
idem	idem	Arsenicum album
vacat	vacat	Acidum benzoicum via humida paratum·
idem	idem	Acidum benzoicum per sublimationem paratum
Acidum hydrochloratum purum (p. sp. 1,12 = 24⅓ %)	idem	Acidum muriaticum concentratum (p. sp. 1,15—1,16 = 30—32 %) Acidum muriaticum dilutum (p. sp. 1,03—1,04 = 6¼—8 %)
Acidum hydrochloratum crudum (p. sp. 1,14—1,15 = 28—30 %)	Acidum hydrochloratum crudum (p. sp. 1,133 = 27 %)	vacat
Acidum nitricum purum concentr. (p. sp. 1,20)	Acidum nitricum purum (p. sp. 1,20)	idem

spec. Gew. bei + 15° C. = 1,04, bei 17½° C. = 1,038 (nicht 1,036) ist. — *Acidum muriaticum dilutum Ph. slesv.-hols.* ist eine Mischung aus 1 Gewichtstheil *Acidum muriaticum concentratum* derselben Pharmacopöe (spec. Gew. = 1,15—1,16) und 3 Gewichtsth. Wasser und stimmt somit in Betreff der Stärke mit den beiden vorhergehenden überein.

3) *Acidum nitricum dilutum* nennt die *Ph. hannov.* eine Mischung aus 1 Gewichtsth. reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und 2 Gewichtsth. destillirtem Wasser; deren spec. Gew. ist somit = 1,062 bei 17½° C. und der Gehalt an reiner Säure sehr nahe 9 %. — Das *Acidum nitricum dilutum Ph. Hassiae* ist eine Mischung aus gleichen Gewichtstheilen derselben Salpetersäure und Wasser; deren spec. Gew. ist 1,095 und der Säuregehalt sehr nahe 14 %.

Vergleichende Uebersicht

der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. VI.	der Pharm. Germaniae.
Acidum nitricum crudum (p. sp. 1,334—1,340 = 45 ½—46 ½ %)	idem (p. sp. 1,250—1,260 = 34—36 %)	idem (p. sp. 1,334—1,340)
Acidum nitricum fumans	idem	idem
Acidum phosphoricum (p. sp. 1,13 = 16 %)	idem	idem (p. sp. 1,122 = 15 %
Acidum succinicum	idem	idem
Acidum sulfuricum (p. sp. 1,840 = 80 %)	Acidum sulfuricum rectificatum (p. sp. 1,45)	Acidum sulfuricum purum (1,840 = 80 %)
Acidum sulfuricum crudum	idem	idem
Acidum sulfuricum dilutum p. sp. 1,113—1,117)	idem	idem
Acidum tannicum	idem	idem
Acidum tartaricum	idem	idem
Aether (p. sp. 0,725—0,728)	idem	idem
Aether aceticus (p. sp. 0,900—0,904)	idem	idem
Alumen	idem	idem
Ammoniacum aceticum solutum p. sp. 1,028—1,032	Liquor Ammoniaci acetici	Liquor Ammonii acetici (p. sp. 1,028—1,032)
Ammoniacum carbonicum	idem	Ammonium carbonicum
Ammoniacum carbonicum pyro-oleosum	idem	Ammonium carbonicum pyro-oleosum
Ammoniacum causticum solutum (p. sp. 0,960	Liquor Ammoniaci caustici	Liquor Ammonii caustici

4) *Acidum phosphoricum dilutum* nennt die hessische Pharmacopöe eine Mischung aus gleichen Gewichtstheilen Phosphorsäure von 1,13 spec. Gew. und Wasser. Der

der Nomenclatur

der Pharm. hannov.	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
idem	idem (p. sp. 1,25—1,30 = 34 $^1/_2$—41 %)	vacat
vacat	Acidum nitricum fumans	vacat
idem	Acidum phosphor. purum (p. sp. 1,13 = 16 %) [4]	Acidum phosphoricum dilutum (p. sp. 1,08 = 10 %)
...cidum succinicum crudum	Acidum succinicum	Acidum succinicum depuratum
...cidum sulfuricum concentratum	Acidum sulfuricum purum (p. sp. 1,840)	idem
idem	Acidum sulfuricum anglicum	idem
idem (p. sp. 1,11—1,12)	idem (p. sp. 1,126)	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem (p. sp. 0,730—0,740)	idem (p. sp. 0,725)	Aether sulfuricus
idem (p. sp. 0,900—0,905)	idem (p. sp. 0,880)	idem
idem	Alumen depuratum	Alumen crudum
...iquor Ammonii acetici (p. sp. 1,035)	Liquor Ammoniaci acetici (p. sp. 1,035)	Liquor Ammonii acetici (p. sp. 1,035)
...mmonium carbonicum purum	Ammoniacum carbonicum	Ammoniacum carbonicum deparatum
idem	Ammoniacum carbonicum pyro-oleosum	Ammonium carbonicum pyro-oleosum
idem	Liquor Ammoniaci causticus	Liquor Ammonii caustici

...äuregehalt ist somit 8 %, das spec. Gew. = 1,062 (nicht 1,065) bei 17 $^1/_2$° C. ...normale Temperatur der hessischen Pharmacopöe).

Vergleichende Ueb

der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. VI.	der Pharm. Germ
Ammoniacum cuprico-sulfuricum	idem	Cuprum sulfuricu niatum
Ammoniacum hydrochloratum	Ammoniacum hydrochloratum depuratum	Ammonium chlor
Ammoniacum hydrochloratum ferratum	idem	Ferrum et Ammon ratum
Ammoniacum succinicum solutum (p. sp. 1,050—1,054)	Liquor Ammoniaci succinici	Liquor Ammonii
Argentum nitricum fusum[5])	idem	idem
Argilla [6])	Bolus alba	Argilla
Atropium sulfuricum	vacat	Atropinum sulfur
Auro-Natrium chloratum	idem	idem
Bismuthum hydrico-nitricum	idem	Bismuthum subni
Calcaria hypochlorosa	idem	idem
Calcaria soluta	Aqua Calcariae	idem
Calcaria usta	Calcaria	idem
vacat	Chinium hydrochloratum	Chininum hydroc
Chinium sulfuricum	idem	Chininum sulfuric
Chloroformium	vacat	Chloroformium
Chlorum solutum	Liquor Chlori	Aqua Chlori
Cinchonium sulfuricum	vacat	Cinchoninum sulf

5) Die *Pharm. Germ., hannov., Hassiae, slesv.-hols.* haben ausserdem *gentum nitricum crystallisatum* aufgenommen, welches sich auch in der *Pl ed. V.* vorfand. Es dürfte dies vielleicht darin seine Rechtfertigung find worauf R. Weber zuerst aufmerksam gemacht, das geschmolzene Präparat ni salpetrigsaures Salz enthält, welches, wie bei der photographischen Ver möglicher Weise so auch bei der Anwendung als inneres Heilmittel, schä Derartiger Höllenstein giebt mit wenigem Wasser eine opalisirende Lösun durch einige Tropfen reiner Salpetersäure sogleich vollkommen klar wird.

der Nomenclatur

der Pharm. hannov.	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
Cuprum sulfurico-ammoniatum	Cuprum sulfuricum ammoniatum	Cuprum sulfurico-ammoniatum
Ammonium chloratum depuratum	idem	Ammonium muriaticum depuratum
Ammonium chloratum martiatum	Ammonium chloratum ferratum	Ammonium muriaticum martiatum
idem (p. sp. 1,050)	Liquor Ammoniaci succinici (p. sp. 1,055)	Liquor Ammonii succinici
idem	idem	idem
vacat	vacat	vacat
idem	vacat	Atropinum sulfuricum
idem	Aurum natronato-chloratum	Aurum muriaticum natronatum
Bismuthum nitricum praecipitatum	idem	idem
Calcaria chlorata	Calcaria hypochlorosa	Calcaria chlorata
idem	idem	idem
idem	Calcaria usta	idem
idem	idem	Chininum muriaticum
idem	idem	idem
idem	Chloroformylum	Chloroformium
Liquor Chlori	Aqua chlorata	Aqua oxymuriatica
vacat	Cinchoninum sulfuricum	idem

Stärkekleister, welcher mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure angesäuert und dann mit einigen Tropfen aufgelösten reinen Iodkaliums versetzt worden ist, wird beim Zusatz von einer Lösung solchen Höllensteins gebläuet.

6) Der Name *Argilla* für die Art weissen Thons (kieselsaure Thonerde), welche man als weisser Bolus *(Bolus alba)* bezeichnet, ist unpassend, denn es ist dieser Name im engern chemischen Sinne gleichbedeutend mit Thonerde (also ein Synonym von *Alumina,* gleichwie *Argillium* synonym ist mit *Alumium*), im weitesten technischen Sinne bedeutet aber *Argilla* überhaupt jede Art Töpferthons.

Vergleichende Uebersi

der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. VI.	der Pharm. German
vacat	Cinnabaris	Hydrargyrum sulf rubrum
Coffeinum	vacat	Coffeinum
Cuprum aceticum	idem	idem
Cuprum aluminatum	idem	idem
Cuprum sulfuricum	Cuprum sulfuricum purum	idem
Ferro-Kali tartaricum	idem	idem
Ferrum aceticum solutum	Liquor Ferri acetici	idem
Ferrum chloratum solutum	Liquor Ferri chlorati	idem
Ferrum hydricum [7])	Ferrum hydricum	Ferrum oxydatum
Ferrum hydricum in Aqua [8])	idem	Antidotum arsenici
vacat	Ferrum iodatum saccharatum	idem
Ferrum oxydulatum lacticum	vacat	Ferrum lacticum
vacat	Ferrum phosphoricum oxydulatum	Ferrum oxydulatotum phosphoricu
Ferrum sesquichloratum solutum (p. sp. 1,480—1,484 = 15 %)	Liquor Ferri sesquichlorati (p. sp. 1,538—1,540 = 16⅔ %)	idem (p. sp. 1,480—1. 15 %)
Ferrum sulfuricum crudum	Ferrum sulfuricum venale	Ferrum sulfuricum
Ferrum sulfuricum purum	idem	idem

7) Das hier mit dem unchemischen Namen *Ferrum hydricum* (wasse Eisen), richtiger *Ferrum oxydatum hydratum (Ph. hannov.)*, bezeichnete P kommt mit demjenigen überein, dessen Bereitung S. 542 behufs der weiteren führung in *Ferrum oxydatum aceticum solutum* angegeben ist. Es wird, nach aus dem Presstuche genommen, in gelinder Wärme getrocknet und dann zu zerrieben. Es ist im Wesentlichen $Fe^2O^3 3HO$.

der Nomenclatur

der Pharm. hannov.	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
Cinnabaris	Hydrargyrum sulfuratum rubrum	Cinnabaris
vacat	Coffeinum citricum	vacat
idem	Cuprum aceticum purum	idem
idem	Lapis ophthalmicus	Cuprum aluminatum
idem	idem	Cuprum sulfuricum
Globuli Tartari martiati	Tartarus ferratus pro balneo	Globuli Tartari martiati
idem	idem	vacat
vacat	Liquor Ferri chlorati	vacat
Ferrum oxydatum hydratum	Ferrum oxydatum fuscum	idem
Ferrum oxydatum hydratum liquidum	Liquor Ferri hydrico-oxydati	Ferrum oxydatum hydratum liquidum c. Magnesia
idem	idem	idem
idem	Ferrum oxydulatum lacticum	idem
Ferrum phosphoricum	vacat	Ferrum phosphoricum oxydato-oxydulatum
idem (p. sp. 1,285—1,295 = 10 %)	idem (p. sp. 1,535—1,540)	idem (p. sp. 1,480)
idem	Ferrum sulfuricum venale	vacat
idem	idem	Ferrum sulfuricum crystallisatum

8) Es ist unter diesem gleichen Namen nicht das Präparat der *Pharm. bor. ed. VI.* (vgl. S. 536 a.) verstanden, sondern ein Gemisch aus Eisenoxydhydrat, Magnesiahydrat, salzsaurer Magnesia und Wasser (vgl. Die Prüfung chemischer Arzneimittel 1866. S. 110), daher auch die richtigere Benennung der *Pharm. slesv.-hols.*, oder die kürzere der *Pharm. Germaniae.*

Vergleichende Uebersicht

der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. VI.	der Pharm. Germaniae.
Glycerinum [9])	vacat	Glycerinum
Hydrargyrum amidato-bichloratum [10])	idem	Hydrargyrum praecipitatum album
Hydrargyrum bichloratum corrosivum	idem	idem
Hydrargyrum biiodatum rubrum	idem	idem
Hydrargyrum chloratum mite	idem	idem
Hydrargyrum depuratum	idem	idem
Hydrargyrum iodatum [11])	Hydrargyrum iodatum flavum	Hydrargyrum iodatum
Hydrargyrum oxydatum rubrum [12])	idem	idem
vacat	Hydrargyrum oxydulatum nigrum	vacat
Hydrargyrum oxydulatum nitricum crystallisatum	vacat	Hydrargyrum nitricum oxydulatum

9) Glycerin ruft, auf wunde Stellen der Oberhaut applicirt, zuweilen eine sehr schmerzhafte Empfindung hervor. Wird solches Glycerin mit dem gleichen Volum einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, wozu man ein wenig Aetzammoniakflüssigkeit zugesetzt, vermischt und die Mischung dann im Wasserbade gelind erwärmt, so tritt Bräunung und Abscheidung von metallischem Silber ein. Als aber derartiges Glycerin mit dem gleichen Volum destillirten Wassers vermischt und hierauf im Wasserbade bis zum ursprünglichen Volum wieder abgedunstet wurde, trat jene Reaction nicht mehr ein und das Glycerin zeigte sich als durchaus milde. Ich halte daher dafür, dass die oben erwähnte reizende Wirkung in einem geringen Gehalte des betreffenden Glycerins an Acrolein (vgl. S. 210) ihren Grund hatte, welches letztere bei der wiederholten Abdunstung sich verflüchtigte. H. Hager, welcher ebenfalls Glycerin nach dieser Richtung hin untersuchte (vgl. Pharmaceutische Centralhalle 1867. S. 18), schreibt jene reizende Wirkung einem Gehalte des Glycerins an geringen Spuren oxalsauren und ameisensauren Salzes zu, deren Gegenwart in solchem Glycerin er in der That auch nachgewiesen. Ich habe mich jedoch überzeugt, dass mildes Glycerin durch einen nachträglichen geringen Zusatz einer sehr geringen Menge oxalsauren und ameisensauren Natrons jene Eigenschaft nicht erlangte, wohl aber, als es einer raschen De-

der Nomenclatur

der Pharm. hannov.	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
idem	idem	idem
[H]ydrargyrum ammoniato-muriaticum	Hydrargyrum praecipitatum album	Hydrargyrum ammoniato-muriaticum
idem	idem	Hydrargyrum muriaticum corrosivum
idem	idem	Hydrargyrum periodatum
idem	idem	Hydrargyrum muriaticum mite
idem	idem	idem
[H]ydrargyrum iodatum flavum	idem	Hydrargyrum iodatum
idem	idem	idem
[H]ydrargyrum oxydulatum nigrum	idem	idem
vacat	vacat	vacat

[de]stillation aus dem Chlorzinkbade in einem durch erhitzten Wasserdampf hervor-[g]ebrachten luftleeren Raume unterworfen wurde.

10) Die Präparate der hessischen und der schleswigschen Pharmacopöe sind [s]ogenanntes schmelzbares weisses Präcipitat (vgl. S. 696 b).

11) Die von der *Pharm. bor.*, *Germaniae* und *slesv.-hols.* gebrauchte einfache Bezeichnung *Hydrargyrum iodatum* für das Quecksilberiodür *(Iodetum hydrargyrosum)* [i]st nicht ausreichend, da es drei verschiedene Verbindungen von Quecksilber mit Iod giebt, welche doch alle *Hydrargyrum iodatum* sind. Wie das Quecksilberiodid [d]urch das auf die Farbe sich beziehende Beiwort *rubrum* noch näher bezeichnet ist, so muss dasselbe auch beim Quecksilberiodür geschehen, aber nicht durch das Beiwort *flavum*, welches letzterem nicht zukommt, sondern durch das Beiwort *viride*. *Hydrargyrum iodatum flavum* ist eine mittlere Verbindung (vergl. S. 701), welche bei der Fällung einer überschüssige Salpetersäure enthaltenden salpeter-[s]auren Quecksilberoxydullösung durch Iodkaliumlösung entsteht und durch eine schöne citrongelbe Farbe charakterisirt ist.

12) Von der *Pharm. Germaniae, slesv.-hols.* und *ross.* ist auch das auf nassem Wege bereitete Quecksilberoxyd (vgl. S. 684) aufgenommen. Die erstere nennt das Präparat *Hydrargyrum oxydatum via humida paratum*, die zweite *Hydrargyrum oxydatum praecipitatum flavum*. In Betreff der letztern Pharm. vgl. S. 829.

Vergleichende Uebersicht

der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. VI.	der Pharm. Germaniae.
Hydrargyrum oxydulatum nitricum solutum	Liquor Hydrargyri nitrici	Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati
Hydrargyrum sulfuratum nigrum	idem	idem
Iodum	idem	idem
Kali aceticum	idem	idem
Kali aceticum solutum	Liquor Kali acetici	idem
Kali arsenicosum solutum (1/90)	Solutio arsenicalis (1/90)	Liquor Kali arsenicosi (1/100)
Kali bicarbonicum purum	vacat	Kali bicarbonicum
Kali bitartaricum crudum	Tartarus crudus	vacat
Kali bitartaricum purum	Tartarus depuratus	idem
Kali carbonicum crudum	idem	idem
Kali carbonicum depuratum	idem	idem
Kali carbonicum purum	idem	idem
Kali carbonicum solutum	Liquor Kali carbonici	idem
Kali chloricum	idem	idem
Kali hydricum fusum	idem	Kali causticum fusum
Kali hydricum siccum	idem	Kali causticum siccum
Kali hydricum solutum (p. sp. 1,330 — 1,334 = 28 %)	Liquor Kali caustici (idem)	idem
Kali nitricum	idem	idem
Kali sulfuricum	idem	idem
Kali tartaricum	idem	idem
Kali tartaricum boraxatum [13]	Tartarus boraxatus	idem

13) Der Name *Kali tartaricum boraxatum*, von der *Pharm. austr.* entlehnt, ist weniger richtig als die ältere Benennung *Tartarus boraxatus*. Mindestens hätte es *Kali bitartaricum boraxatum* heissen müssen (vgl. S. 838).

der Nomenclatur

der Pharm. hannov.	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
Liquor Kali arseniosi ($^1/_{90}$)	Solutio arsenicalis Fowleri ($^1/_{90}$)	Solutio arsenicalis kalinus ($^1/_{90}$)
idem	vacat	vacat
Tartarus crudus	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	Kali muriaticum hyper-oxygenatum
idem	Kali causticum	Kali causticum fusum
idem	vacat	Kali causticum siccum
Liquor Kali caustici (p. sp. 1,09—1,10 = 8½ %)	Liquor Kali caustici (p. sp. 1,33—1,35)	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem

Ver[illegible]	[illegible]	[illegible]bersicht
der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. [illegible]	[illegible] [G]ermaniae.
Hydrargyrum oxydulatum nitricum solutum	Liquor Hydra[illegible]	idem idem
Hydrargyrum sulfuratum nigrum	[illegible]	idem
Iodum	[illegible]	idem
Kali aceticum	[illegible]	[illegible] sp. 1,350—1,400)
Kali aceticum solutum	[illegible]	Magnesia carbonica
Kali arsenicosum solutu[illegible] (1/90)	idem	idem
Kali bicarbonicum p[illegible]		
Kali bitartaricum	idem	idem
Kali bitartaric[illegible]	Minium	idem
Kali carboni[illegible]	Morphium	Morphinum
Kali carb[illegible] tum	Morphium aceticum	Morphinum aceticum
[illegible] [h]ydrochloratum	vacat	Morphinum hydrochloratum
Kali [illegible]		
K[illegible] vacat	Natrium chloratum	idem
[illegible] Kali tartaricum	idem	idem
Natrum aceticum	idem	idem
Natrum biboricum	Borax	Natrum biboricum
Natrum bicarbonicum	Natrum carbonicum acidulum	Natrum bicarbonicum
Natrum carbonicum crystallis. crudum	Natrum carbonicum crudum	idem
Natrum carbonicum purum	Natrum carbonicum depuratum	idem
Natrum carbonicum siccum	Natrum carbonicum depuratum siccum	idem
Natrum hydricum solutum	Liquor Natri hydrici	Liquor Natri caustici
Natrum nitricum	idem	idem

	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
	idem	idem
	idem	Kalium sulfuratum
	idem	idem
	…345—1,350)	Liquor Stibii muriatici (p. sp. 1,45)
	idem	idem
…urica depu-	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	vacat
Natrum muriaticum	Natrium chloratum	vacat
Tartarus natronatus	idem	idem
idem	idem	idem
Borax	idem	idem
idem	idem	Natrum carbonicum acidulum
Natrum carbonicum crystallisatum	Natrum carbonicum crudum	idem
idem	idem	idem
Natrum carbonicum siccum	idem	idem
vacat	vacat	Liquor Natri caustici
idem	Natrum nitricum depuratum	Natrum nitricum

Vergleichende Uebersicht

der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. VI.	der Pharm. Germaniae.
Kalium iodatum	idem	idem
vacat	Kalium sulfuratum	idem
Kalium sulfuratum pro balneo	idem	idem
vacat (vgl. S. 872)	Liquor Stibii chlorati (p. sp. 1,345—1,350)	idem (p. sp. 1,350—1,400)
Magnesia hydrico - carbonica	idem	Magnesia carbonica
Magnesia sulfurica	idem	idem
Magnesia usta	idem	idem
vacat	Minium	idem
vacat	Morphium	Morphinum
vacat	Morphium aceticum	Morphinum aceticum
Morphium hydrochloratum	vacat	Morphinum hydrochloratum
vacat	Natrium chloratum	idem
Natro-Kali tartaricum	idem	idem
Natrum aceticum	idem	idem
Natrum biboricum	Borax	Natrum biboricum
Natrum bicarbonicum	Natrum carbonicum acidulum	Natrum bicarbonicum
Natrum carbonicum crystallis. crudum	Natrum carbonicum crudum	idem
Natrum carbonicum purum	Natrum carbonicum depuratum	idem
Natrum carbonicum siccum	Natrum carbonicum depuratum siccum	idem
Natrum hydricum solutum	Liquor Natri hydrici	Liquor Natri caustici
Natrum nitricum	idem	idem

der Nomenclatur

der Pharm. hannov.	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
idem	idem	idem
Kalium sulfuratum purum	idem	Kalium sulfuratum
idem	idem	idem
idem (p. sp. 1,35 — 1,45)	idem (p. sp. 1,345—1,350)	Liquor Stibii muriatici (p. sp. 1,45)
idem	idem	idem
Magnesia sulfurica depurata	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	vacat
Natrum muriaticum	Natrium chloratum	vacat
Tartarus natronatus	idem	idem
idem	idem	idem
Borax	idem	idem
idem	idem	Natrum carbonicum acidulum
Natrum carbonicum crystallisatum	Natrum carbonicum crudum	idem
idem	idem	idem
Natrum carbonicum siccum	idem	idem
vacat	vacat	Liquor Natri caustici
idem	Natrum nitricum depuratum	Natrum nitricum

Vergleichende Uebers

der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. VI.	der Pharm. German
Natrum phosphoricum	idem	idem
Natrum sulfuricum	idem	idem
Natrum sulfuricum siccum	idem	idem
Phosphorus	idem	idem
Plumbum aceticum	idem	idem
Plumbum hydrico-aceticum solutum (p. sp. 1,236—1,240)	Liquor Plumbi hydrico-acetici	Liquor Plumbi sut
Plumbum hydrico-carbonicum	Cerussa	idem
Plumbum oxydatum	Lithargyrum	idem
Spiritus aethereus (p. sp. 0,808—0,812)	idem	idem
vacat	Spiritus Aetheris acetici (p. sp. 0,845—850)	vacat
vacat	Spiritus Aetheris chlorati (p. sp. 0,815—0,820)	idem
vacat	Spiritus Aetheris nitrosi (p. sp. 0,820—825)	idem
vacat	Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii (p. sp. 0,808—0,810)	Liquor Ammoniaci spirituosus (id
Spiritus Ferri chlorati aethereus	idem	Tinctura Ferri ch aetherea
vacat	Spiritus Vini alcoholisatus (p. sp. 0,810—0,813)	vacat
Spiritus Vini rectificatissimus (p. sp. 0,830—0,834)	idem	Spiritus (p. sp. 0,834)
Spiritus Vini rectificatus (p. sp. 0,890—0,894)	idem	Spiritus dilutus (p.s

der Nomenclatur

der Pharm. hannov.	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
idem	idem	idem
Natrum sulfuricum depuratum	idem	Natrum sulfuricum crystallis. depurat.
Natrum sulfuricum depuratum siccum	Natrum sulfuricum siccum	Natrum sulfuricum depuratum siccum
idem	idem	idem
Plumbum aceticum depuratum	idem	idem
Acetum saturninum (p. sp. 1,42)	Acetum Lithargyri (p. sp. 1,236—1,240)	Acetum saturninum (p. sp. 1,240)
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem (p. sp. 0,815—0,820)	idem (p. sp. 0,8212)	Spiritus sulfurico-aethereus
Spiritus Aetheris acetici (p. sp. 0,850)	idem (p. sp. 0,845)	Spiritus acetico-aethereus
Spiritus Aetheris chlorati (p. sp. 0,835—0,845)	idem	Spiritus muriatico-aethereus
idem (p. sp. 0,84—0,85)	idem	Spiritus nitrico-aethereus
Liquor Ammonii caustici Dzondii (p. sp. 0,81—0,82)	Liquor Ammoniaci causticus Dzondii (p. sp. 0,808—0,810)	Alcohol ammoniacatus (p. sp. 0,810—0,820)
Spiritus Ferri chlorati aethereus	idem	Spiritus sulfurico-aethereus martiatus
vacat	vacat	Spiritus Vini alcoholisatus
Spiritus Vini rectificatissimus (p. sp. 0,833—0,835)	idem (p. sp. 0,850)	idem (p. sp. 0,835—0,845)
Spiritus Vini rectificatus (p. sp. 0,895—0,900)	idem (p. sp. 0,876)	idem (p. sp. 0,875—0,880)

Vergleichende Ueber

der Pharm. bor. ed. VII.	der Pharm. bor. ed. VI.	der Pharm. German
Stibio-Kali tartaricum	idem	Tartarus stibiatus
Stibium oxydatum[14])	idem	idem
Stibium sulfuratum aurantiacum	idem	idem
Stibium sulfuratum laevigatum	Stibium sulfuratum nigrum laevigatum	Stibium sulfuratum
vacat	Stibiatum sulfuratum rubeum	idem
vacat	vacat	Strychninum
Strychnium nitricum	idem	Strychnium nitricun
Sulfur	Sulfur sublimatum	idem
Sulfur depuratum	idem	idem
Sulfur praecipitatum	idem	idem
Veratrium	idem	Veratrinum
Zincum aceticum	vacat	idem
Zincum chloratum	idem	idem
Zincum oxydatum purum[15])	Zincum oxydatum	idem
Zincum oxydatum venale	vacat	vacat
Zincum sulfuricum	idem	idem
Zincum valerianicum	vacat	Zincum valerianicu

14) Die Bezeichnung *Stibium oxydatum*, oxydirtes Antimon, ist sehr vi und bei der grossen Verschiedenheit in der Wirkung der verschiedenen A Sauerstoffverbindungen auf den thierischen Organismus für eine Pharmacopö aus unpassend. Es musste entweder *Oxydum* oder *Acidum stibiosum* heisse noch besser, es wurde das Präparat gar nicht aufgenommen; heisst es do demselben: *non nisi ad Stibio-Kali tartaricum parandum conficiendum est.* Dage die Aufnahme von *Liquor Stibii chlorati (Stibium chloratum solutum)*, woraus der Darstellung des Brechweinsteins das Antimonoxyd *ex tempore* zu bereiten, ger tigt, besonders, da ersteres Präparat wegen der zeitweiligen noch vorkommen wendung in der Veterinärpraxis ohnedem in Apotheken vorräthig gehalte Gebraucht man dafür die Bezeichnung *Stibium hypochloratum solutum*, so i keiner Seite hin eine Zweideutigkeit vorhanden.

Nomenclatur

der 'harm. hannov.	der Pharm. Hassiae.	der Pharm. slesv.-hols.
idem	idem	idem
idem	idem	vacat
idem	idem	Sulfur stibiatum aurantiacum
idem	idem	Stibium sulfuratum laevigatum
idem	idem	Sulfur stibiatum rubeum
idem	vacat	Strychninum
idem	idem	idem
idem	idem	Sulfur depuratum
idem	idem	Sulfur depuratum lotum
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
idem	idem	idem
vacat	vacat	vacat
m sulfuricum purum	idem	Zincum sulfuricum
idem	vacat	vacat

15) Das *Zincum oxydatum venale* ist von der *Pharm. bor. ed. VII* a'lein aufge- ıen; dessen Aufnahme in eine Pharmacopöe ist in der That auch ganz über- g. Es ist mehrentheils bleihaltig (bis zu 3 %), was aus dem von der preuss. macopöe beschriebenen Verhalten nicht erkannt werden kann. Auch ist des- Verwendung zur Darstellung von Chlorzink und von schwefelsaurem Zinkoxyd ıaus mit keinem ökonomischen Vortheile verbunden, und die Verwendung me- chen Zinks zu solchen Zwecken bei weitem vorzuziehen, da dabei jede Verun- gung der betreffenden Präparate durch Blei ausgeschlossen ist, wofern man · sorgt, dass Metall in etwas grösserer Menge zu nehmen, als zur Sättigung läure erforderlich ist. Die Verunreinigung durch Eisen ist leicht zu beseitigen.

Ergänzend

reihen sich an den Inhalt des „Chemischen Apothekerbuches" des Verfassers nachstehende Schriften:

DIE
PRÜFUNG CHEMISCHER GIFTE,
ihre
Erkennung im reinen Zustande
und
Ermittelung in Gemengen.
Ein Leitfaden
für
gerichtlich-chemische Untersuchungen.

Mit 40 in den Text gedruckten Abbildungen nach Originalzeichnungen.
1867.

DIE PRÜFUNG
CHEMISCHER ARZNEIMITTEL
und
chemisch-pharmaceutischer
Präparate.
Ein Leitfaden
bei analytischen Untersuchungen
und
bei Visitation der Apotheken.

Dritte Bearbeitung.
Zweiter Abdruck.
1866.

Ferdinand Hirt's Verlag in Breslau.

VI.

ALPHABETISCHE ÜBERSICHT

der vorkommenden

deutschen und lateinischen Benennungen.

I.

Uebersicht

der vorkommenden deutschen Benennungen.

II.

Uebersicht

der vorkommenden lateinischen Benennungen.

Die Prüfung chemischer Gifte,

ihre Erkennung im reinen Zustande und Ermittelung in Gemengen.

Von

Adolf Duflos,

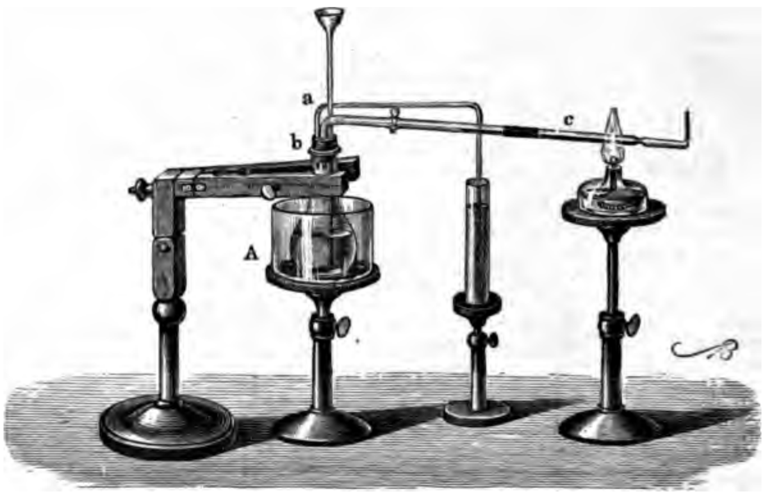
Dr. der Philosophie und der Medicin, Königlichem Geheimem Regierungsrathe und Professor.

Ein Leitfaden

bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen

für

Aerzte, Apotheker, gerichtliche Chemiker und Criminalrichter.



Mit vierzig
in den Text gedruckten Abbildungen nach Originalzeichnungen.

Geheftet. 1867.

Während einer 25jährigen Wirksamkeit als akademischer Lehrer habe ich Veranlassung gehabt, die Lehre von den Eigenschaften der wichtigsten, im Handel und in den Gewerben verbreitetsten chemischen Gifte und deren Ermittelung alljährlich vorzutragen und durch Versuche zu erläutern. Sowohl hierdurch, als auch im Verlaufe zahlreicher, auf amtlichem Wege veranlasster Untersuchungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie ist mir vielfach Gelegenheit gegeben worden, diesen Gegenstand nach allen Seiten hin zu prüfen.

Um den vielseitig mir kundgegebenen Wünschen ehemaliger Zuhörer, welche dem pharmaceutischen und dem ärztlichen Fache angehören, zu entsprechen, habe ich den wesentlichen Inhalt jener Vorträge in dem vorliegenden Werkchen niedergelegt, die Operationen selbst durch bildliche Darstellung der in den Vorlesungen und in der Praxis benutzten Apparate veranschaulicht, darin aber ausschliesslich nur solche Reactionen und Verfahrungsweisen aufgenommen und empfohlen, von deren Angemessenheit und hinreichender Beweiskraft ich durch eigene Erfahrung vollgültig überzeugt worden bin.

In der Regel ist vorzugsweise der Apotheker zur Uebernahme und Ausführung gerichtlich-chemischer Untersuchungen berufen. Dies setzt aber nicht blos eine genaue Kenntniss der hier in Betracht kommenden chemischen Verhältnisse der betreffenden

Körper voraus, sondern erfordert auch eine gewisse Uebung in der Handhabung der Gegenstände selbst und in der Ausführung der nöthigen Operationen, welche nur auf dem Wege der Praxis durch vorangegangene vielfache Selbstprüfungen genügend erworben werden kann.

Als Leitfaden zu dienen bei solchen praktischen Uebungen, ist daher auch ein hauptsächlicher Zweck des vorliegenden Buches, und der unterzeichnete Verfasser kann es seinen jüngeren Fachgenossen nicht genug an's Herz legen, die darin beschriebenen Verhältnisse und Reactionen, durch welche die abgehandelten Körper wesentlich charakterisirt und erkenntlich sind, wiederholt zu prüfen und hervorzurufen, um, so viel wie möglich, die Kenntniss aller Momente und Bedingungen sich eigen zu machen, wodurch Abweichungen irgend welcher Art veranlasst werden können.

Die Functionen des Gerichtsarztes und des Criminalrichters sind wesentlich anderer Art, sie haben Beide mit der chemischen Untersuchung, überhaupt mit der Feststellung des chemischen Bestandes nichts zu thun. Nichtsdestoweniger dürften aber doch Beide in vielen Fällen ein grosses Interesse daran haben, die Erscheinungen und Verhältnisse, welche zur Erkennung auch sehr kleiner Spuren gewisser Gifte führen, aus eigener Belehrung zu kennen und von der Beschaffenheit und Schärfe der zur Hervorrufung dieser Erscheinungen angewandten Mittel sich zu überzeugen. Aus solchem Grunde ist daher auch das Büchlein dem Gerichtsarzte und dem Criminalrichter zur Kenntnissnahme empfohlen und darin jede ausführlichere chemische Erörterung vermieden, welche dem eigentlichen Zwecke desselben fern steht.

Unter den bei erkannter Vergiftung als Gegengift empfohlenen Mitteln sind selbstverständlich nur solche zu verstehen, welche den Zweck haben, das noch vorhandene Gift mehr oder weniger unschädlich zu machen, somit dessen weitere nachtheilige Wirksamkeit zu paralysiren, nicht aber bereits eingetretene Beschädigungen des Organismus zu beseitigen, denn letzteres ist allein Sache des Arztes, auch verschieden je nach der Art und Intensität der Beschädigung und der Individualität des Beschädigten.

Im Juni 1867. **Dr. Adolf Duflos.**

Uebersicht des Inhalts der Prüfung chemischer Gifte.

Verlag von Ferdinand Hirt in Breslau.

Aus Ferdinand Hirt's Unternehmungen im Gebiete der medicinischen und naturwissenschaftlichen Literatur.

Barkow, Dr. H. C. L., Geh. Medicinalrath und Professor:

Die Blutgefässe, vorzüglich die Schlagadern des Menschen, in ihren minder bekannten Bahnen und Verzweigungen dargestellt. — Rumpf; Kopf. — Mit 43 lithographirten und colorirten Tafeln. Imperial-Folio. Gebunden. Preis 28 Thlr.

Dieses Werk bildet ebensowohl ein für sich bestehendes, selbstständiges Ganze, wie als Fortsetzung für die Abnehmer des Gesammtwerkes „Comparative Morphologie des Menschen und der menschenähnlichen Thiere" den fünften Band desselben.

Von den sechs Bänden des vollständigen Unternehmens liegen nun, ausser dem vorstehenden, noch folgende vollendet vor:

Die Blutgefässe, vorzüglich die Schlagadern der Säugethiere, in ihren wesentlichsten Verschiedenheiten dargestellt. Mit 46 lithographirten und colorirten Tafeln. (Band IV. der Comparativen Morphologie.) Preis 30 Thlr.

Erläuterung zur Skelett- und Gehirnlehre. Mit 26 lithographirten Tafeln. (Band III. der Comparativen Morphologie.) Preis 20 Thlr.

Das anthropotomisch-zootomische Museum der Universität zu Breslau. Mit 71 lithographirten Tafeln. (Band II. der Comparativen Morphologie.) Preis 40 Thlr.

Der erste und sechste Band erscheinen voraussichtlich noch in diesem Jahre.

Dr. H. C. L. Barkow's früher erschienene Schriften:

Bemerkungen zur pathologischen Osteologie.
1. Abtheilung. Mit 3 lithographirten Tafeln. Gr.-Fol. Geh. Preis: 2 Thlr. 10 Sgr.
2. Abtheilung. Mit 3 lithographirten Tafeln. 2 Thlr. 20 Sgr.

Das Leben der Walle in seiner Beziehung zum Athmen und zum Blutlauf. Nebst Bemerkungen über die Benennungen der Finnwalle. Mit 5 Holzschnitten. Fol. Geh. 25 Sgr.

Ueber Pseudacormus oder den scheinbar rumpflosen Kopf. Mit 1 lithographirten Tafel. Geh. 25 Sgr.

Anatomische Abhandlungen. Gr. 4. Geh. 3 Thlr.

Beiträge zur pathologischen Entwickelungsgeschichte.
1. Abtheilung. Mit 1 lithogr. Tafel. 25 Sgr.
2. Abtheilung. Mit 3 lithogr. Tafeln. 1 Thlr. 15 Sgr.
3. Abtheilung. Mit 3 lithogr. Tafeln. 2 Thlr. 15 Sgr.

Syndesmologie der Vögel. Mit 3 lithogr. Tafeln. Gr.-Fol. Geh. 2 Thlr.

Anatomische Untersuchungen über die Harnblase des Menschen, nebst Bemerkungen über die männliche und weibliche Harnröhre. Mit 12 lithogr. Tafeln. Gr.-Fol. Geb. 8 Thlr.

Zootomische Bemerkungen. Kl.-Fol. Geh. 25 Sgr.

Benedict, Dr. T. W. G., Lehrbuch der allgemeinen Chirurgie und Operationslehre. 3 Thlr. Auf unbestimmte Zeit: Ermässigter Preis 1 Thlr.

Beschorner, Dr. Fr., der Weichselzopf, statistisch u. physiologisch. Geh. 15 Sgr.

Grube, Prof. Dr. A. Ed., Die Insel Lussin und ihre Meeresfauna. Nach einem sechswöchentlichen Aufenthalte geschildert. Nebst 1 Tafel mit Abbildungen und einer Karte von Lussin. 8. Geh. 1 Thlr. 10 Sgr.

Grube, Prof. Dr. A. Ed., Die Bedeutung der Thierwelt für den Menschen. Geh. 5 Sgr.

Hirt, Dr. L., Veratrinum quam habeat vim in circulationem, respirationem et nervos motorios. Dissertatio. Geh. 6 Sgr.

Lallemant, Dr. K. C. B. Avé, Das gelbe Fieber, nach dessen geographischer Verbreitung, Ursachen, Verschleppbarkeit, Haupterscheinungen, Behandlung und anderen wissenschaftlichen Beziehungen. Aus eigenen Beobachtungen und Erfahrungen dargestellt. Nebst einem Anhange: Behandlung des gelben Fiebers auf Schiffen, wenn kein Arzt zugegen ist. Geh. $2\frac{1}{2}$ Thlr.

Otto, Ad. Guil., Monstrorum sexcentorum descriptio anatomica. Accedunt CI imagines XXX tabulis inscriptae. Et sub titulo: Museum anatomico-pathologicum Vratislaviense. 90 Bogen Text und 30 Kupfertafeln. Imperial-Fol. Geb. 56 Thlr.

Otto, Ad. Wilh., Neues Verzeichniss der anatomischen Sammlung des Königl. Anatomie-Instituts zu Breslau. Zweite Auflage. Geh. $1\frac{1}{3}$ Thlr.

Dr. Friedr. Wimmer's botanische Schriften. Das Nähere besagen die nachfolgenden Seiten.

Atlas des Thierreichs. (Erster Theil vom Atlas der Naturgeschichte.)



In mehr als Tausend Abbildungen der Thierwelt, wie von — nach den fünf Welttheilen geordneten — Gruppen der Völker und Thiere. Geheftet 2 Thlr. Gebunden 2 Thlr. 5 Sgr.



In mehr als Achthundert Abbildungen aus dem Gebiete der Krystallographie, Petrographie, Paläontologie, Geotektonik, Formationslehre und Geologie. Geheftet $1^1/_3$ Thlr. Gebunden 1 Thlr. 15 Sgr.

Atlas des Pflanzenreichs. (Zweiter Theil vom Atlas der Naturgeschichte.) 909



In nahe an Tausend Abbildungen von Pflanzen und Bäumen, wie von — nach den Zonen geordneten — Baum- und Pflanzen-Gruppen. Geheftet 1 Thlr. 20 Sgr. Gebunden 1 Thlr. 25 Sgr.